АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ
10757—14288

*

№ 4 1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский.* УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *Е. А. Терентьева*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ: *Д. А. Бочвар, Б. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, К. С. Топчиев*

Рефераты 10757—14288 **№ 4** **25 февраля 1957 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

10757. **К вопросу о мировоззрении великого русского ученого Д. И. Менделеева. Желтухина Е. И.** Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 41, 107—123

Анализируя высказывания Менделеева, содержащиеся в его сочинениях (включая архивные материалы), автор отмечает прогрессивность его взглядов. Д. Т.

10758. **Борьба Д. И. Менделеева с идеализмом и религиозными предрассудками. Прокофьев В. И.** Химия в школе, 1956, № 6,18—24

10759. **Е. С. Федоров и кристаллохимия. Бокий Г. Б.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, 10, 19—27

10760. **Е. С. Федоров и современная кристаллография. Аншелес О. М.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, 10, 13—18

10761. **К шестидесятилетию универсального метода Е. С. Федорова. Елисеев Н. А.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, 10, 66—84

10762. **Е. С. Федоров как геометр. Делоне Б. Н.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, 10, 5—12

10763. **Е. С. Федоров и Академия наук. Шафрановский И. И.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, 10, 28—65

10764. **Одиннадцать неопубликованных писем Шарля Жерара к Ж.-Б. Дюма. Жак** (Onze lettres inédites de Charles Gerhardt à J.-B. Dumas. Jacques Jean), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 10, 1315—1324 (франц.)

Тексты писем и примечания автора. Д.Т.

10765. **Краткий очерк научной деятельности профессора Харьковского университета П. Эйнбродта. Комарь Н. П.** Уч. зап. Харковск. ун-та, 1956, 71, 223—236

П. Эйнбродт (1809—1857) преподавал химию в Харьковском ун-те в 1842—1854 г.г. Библ. 36 назв. Д.Т.

10766. **О книге А И. Ходнева «Курс технической химии» (Неорганическая часть). Изд. 1855 года. Новаковский М. С.** Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1956, 71, 237—247

Характеристика книги и разбор ее содержания. Д. Т.

10767. **Абрам Семенович Комаровский.**— Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 5, 646—647

Некролог проф. А. С. Комаровского (1865—1956), известного своей многолетней научной и педагогич. деятельностью в области аналитич. химии. Д. Т.

10768. **Артур Ландауэр Стерн. Гопкинс** (Arthur Landauer Stern. Hopkins Reginald Haydn), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3985 (англ.)

Некролог А. Л. Стерна (1867—1956), работавшего в области химии углеводов и химии бродильных произ-в. Д.Т.

10769. **Некролог профессора А. Я. Клёйвера. Кингма-Болтьес, Верхувен** (In memoriam. Prof. Dr. Ir. A. J. Kluyver. Kingma Boltjes T. Y., Verhoeven W.), Chem. weekbl., 1956, 52, № 36, 661—665 (голл.)

А. Я. Клёйвер (1888—1956), микробиолог и биохимик, проф. Дельфтского ун-та. Приведен дополнительный перечень научных публикаций (1918—1956); основной перечень см. Chem. weekbl., 1939, 36, 320. Д. Т.

10770. **Сергей Руфович Мардашев,**— Вопр. мед. химии, 1956, 2, № 5, 393—394

К 50-летию со дня рождения и 26-летию научно-педагогич. деятельности проф. С. Р. Мардашева (род. 1906), чл.-корр. Академии медицин. наук СССР, исследователя в области биохимии. Д. Т.

10771. **Научные работы школы И. П. Вибаута. Аренс, Сиксма** (Het wetenschappelijke werk uit de school van J. P. Wibaut (1919—1956). Arens J. F., Sixma F. L. J.), Chem. weekbl., 1956, 52, № 38, 694—705 (голл.)

Обзор работ, проводившихся в лаборатории органич. химии Амстердамского ун-та в период 1919—1956 г. в следующих областях: замещение в ароматич. ряду, алкалоиды, производные тропина, химия пиридина, углеводороды. Библ. 137 назв. Д. Т.

10772. **Связь школы с производством. Евтеева З. В.** Химия в школе, 1956, № 6, 60—62

Из опыта преподавания. Д. Т.

10773. **Математика и естественные науки в средней школе Югославии. Сойни** (Matematiikan ja luonnojpin asema Jugoslavian oppikouluissa. Soini Erkki), Mat. Aineiden Aikakauskirja, 1956, 20, № 3, 75—82, 96 (фин.; рез. англ.)

10774. **Органическая химия во взаимосвязи с другими предметами в средней школе. Кальюнен** (Orgaanisen kemian suhde muihin kouluaineisiin. Kaljunen Hilkka), Mat. Aineiden Aikakauskirja, 1956, 20, № 3, 83 — 87, 96 (фин.; рез. англ.)

10775. **Преподавание биохимии в средней школе. Эркама** (Biokemiasta opetusaineksena oppikou-

luissa. Erkama Jorma), Mat. Aineiden Alkakauskirja, 1956, 20, № 3, 68—75, 96 (фин.; рез. англ.)

10776. **Изучение темы «Кремний» в IX классе. Глориозов П. А.** Химия в школе, 1956, № 6, 27—37

Подробные методики 8 уроков. Д. Т.

10777. **Задачи для устного решения по теме «Железо». Панин П. С.** Химия в школе, 1956, № 6, 37—40. См. также РЖХим, 1956, 11984.

10778. **Роль эксперимента при обучении решению задач по химии. Грицкевич** (Роля эксперыменту пры навучанні рашэнню задач па хіміі. Грыцкевіч Е.), Совецкая школа, 1956, № 5, 60—64 (белорус.)

Автор рекомендует при решении задач на вычисление в средней школе демонстрировать учащимся соответствующие р-ции. Д. Т.

10779. **Практические занятия по химии в средней школе Королев Д. П.** Уч. зап. Ленингр. гос. пед.ин-та, 1956, 19, 243—269

Приводятся методики работ для VIII кл. (нейтр-ция и титрование, определение кон-ции хлора в водном р-ре, свойства кислорода и его выход по р-ции получения), IX кл. (приготовление р-ра к-ты и проверка его кон-ции), определение содержания Na_2CO_3 в продажной соде) и X кл. (испытание качества смазочного масла). Д. Т.

10780. **Демонстрационные опыты, иллюстрирующие закон М. В. Ломоносова. Павленко М. М.** Химия в школе, 1956, № 6, 46—47

Описан простой опыт прокаливания металла в закрытом сосуде; может быть использован также для демонстрации кол-ва O_2 в воздухе; рекомендуется для классных и внеклассных занятий. Д. Т.

10781. **Видоизменение некоторых демонстрационных опытов по химии. Можей П. Д.** Химия в школе, 1956, № 6, 48—52

Описание опытов: горение P в Cl; взаимодействие PCl_5 с водой; горение Al в Br; взаимодействие Al с J; горение свечи в O_2 и в воздухе; действие H_2SO_4 на сахар; диффузия $KMnO_4$ в воде; самодельный огнетушитель; горение NH_3 в O_2 и O_2 в NH_3. Д. Т.

10782. **Опыт разложения известняка на уроках химии. Тэмп А. Н., Тэмп Е. В.** Химия в школе, 1956, № 6, 53

Подробное описание простого опыта термич. разложения известняка. Д. Т.

10783. **Аппарат для дистилляции воды с непрерывным действием. Кальпчиев К. И.** Химия в школе, 1956, № 6, 47—48

Описание и чертеж лабораторной установки. Д. Т.

10784. **Прибор для электролиза водного раствора поваренной соли. Новиков И. А.** Химия в школе, 1956, № 6, 41—42

Подробное описание и рисунки. Д. Т.

10785. **Стенная газета как одна из форм внеклассной работы по химии. Родина М. В.** Химия в школе, 1956, №, 6, 54—57

Из опыта работы кафедры химии Уральского пед. ин-та. Д. Т.

10786. **Синтез гексахлорана на занятиях химического кружка. Кривонос Ф. Ф., Денисов А. А.** Химия в школе, 1956, № 6, 44—46

Подробное описание опыта. Д. Т.

10787. **Внеклассные опыты по сельскохозяйственной тематике. Стышнов А. И.** Химия в школе, 1956, № 6, 58—59

Описание опытов, поясняющих: 1) теорию вымывания $CaCO_3$ из почвы; 2) преимущества гранулированного удобрения. Д. Т.

10788 К. **Краткий толковый химический словарь.** (Пхеньян, Чосон мингугуы инмин конхвакук квахаквин, 1955, 888 стр.) (кор.)

10789 К. **Александр Владимирович Палладин. Утевский А. М.** Киев, АН УССР, 1956, 66 стр., илл. Печ. произведения А. В. Палладина, стр. 45—66. 1 р. 15 к.

10790 К. **Десять лет развития науки в Народной Польше** (Dziesięć lat rozwoju nauki w Polsce Ludowej. Warszawa, Państw. Wydawn. Nauk., 1956, 722, 6 nlb. s., 80 zł.). (польск.)

10791 К. **Исследовательские центры французской химической промышленности** (Les centres de recherches des industries chimiques françaises. Paris, Union industr. chim., 1955, 78 p., ill.) (франц.)

10792 К. **Курс общей и неорганической химии. 2-й год обучения. Фоконье** (Cours de chimie générale et minérale. 2 ann. Fauconnier Pierre. Paris, Centre docum. univ. S. E. D. E. S., 1955, 197 p., ill.) (франц.)

10793 К. **Задачи и упражнения по общей химии. [Для нехимических вузов]. Изд. 8-е (стереотип.). Глинка Н. Л.** М., Госхимиздат, 1956, 232 стр., 4 р. 60 к.

10794 К. **Составление химических уравнений. [Учебное пособие для химико-технологических вузов и факультетов]. Изд. 2-е переработ. и доп. Кудрявцев А. А.** М., «Сов. наука», 1956, 244 стр., илл., 6 р. 30 к.

10795 К. **Конспект лекций по курсу упражнений по физической химии. Часть I. 1954/55 учебный год. Моризи-Кьорболи** (Riassunto delle lezioni del corso di esercitazioni di chimica fisica. Parte I. Anno accad. 1954—55. (Univ. studi Bologna. Ist. chim. «G. Ciamician»). Morisi Chiorboli Gabriella. Bologna, 1955, 300 p.) (итал.)

10796 К. **Лекционные опыты и демонстрационные материалы по органической химии. Зонис С. А., Мазуров С. М.** Л., Госхимиздат, 1956, 508 стр., илл., 12 р. 30 к.

10797 К. **Общая биохимия. Краткий курс. Станчев** (Общая биохимия. Кратък. курс. Станчев В. София, Наука и изкуство, 1956, 112 стр., 2. 70 лв.) (болг.)

10798 К. **Математические, физические и химические таблицы для VII и VIII классов. Изд. 7-е. Чех, Главичка, Груша, Поспишил, Шпачек, Трtилек** (Matematické, fysikální a chemické tabulky pro sedmý a osmý postupný ročník. 7. vyd. Čech Eduard, Hlavička Alois, Hruša Karel, Pospíšil Jan, Špaček Miroslav, Trtílek Josef. Praha, SPN, 1956, 63, [1] s., 1 Kčs) (чеш.)

10799 К. **Неорганическая химия. Учебник для VII класса** (Anorganishe Chemie. Lehrbuch für die VII. Klasse. Bukarest, Staatsverl. Didakt. und Pädagog., 1956, 223 S., ill., 2,50 lei) (нем.)

10800 К. **Химия для VIII класса. Принкман К.** (Keemia. VIII klassile. Prinkman Karl. Tallinn, Eesti riiklik kirjastus, 1956, 178 lk., 2. 25 rbl.) (эст.)

10801 К. **Химия. Учебник для VIII класса средней школы. Ходаков Ю. В., Цветков Л. А., Шаповаленко С. Г., Эпштейн Д. А. Перев. с русс.** (Хімія. Підручник для 8 кл. серед. школи. Ходаков Ю. В., Цветков Л. О., Шаповаленко С. Г., Епштейн Д. А. Перекл. з рос. Київ, «Радянська школа», 1956, 136 стор, 1 крб. 50 коп.) (укр.)

10802 К. **Химия. Учебник для VIII класса средней школы. Ходаков Ю. В., Цветков Л. А., Шаповаленко С. Г., Эпштейн Д. А. Перев.**

с русс. (Хімія.Падручнік для VIII кл. сярэд. школы. Хадакоў Ю. В., Цветкоў Л. А., Шапаваленка С. Г., Эпштэйн Д. А. Выд. 1-е з 2-га рускага. Мінск, Дзярж. вуч.-пед. выд-ва БССР, 1956, 126 стар., 1 р. 50 к.) (белорусс.)

10803 **К. Химия. Учебник для VIII—XI классов средней школы. Левченко В. В., Иванцова М. А., Соловьев Н. Г., Фельдт В. В.** (Kīmija. Mācības grāmata vidusskolu. 8.—11. klasei. [tulkojums]. Levčenko V., Ivancova M., Solovjovs N., Feldts V. Rīgā, Latv. valsts izd-ba, 1956, 416 lpp., 4 rbl. 80 кар.) (латыш.)

10804 **К. Химия для I класса общеобразовательной гимназии. Изд. 2-е. Кюронья** (Kémia az általános gimnáziumok 1. oszt. számara. 2. kiad. Kűronya István. Budapest, Tankönyvkiadó, 1956, 198 l., ill. Isk. ára 5 ft) (венг.)

10805 **К. Задачи и упражнения по химии. Для VIII—XI классов общеобразовательной школы. Цокова, Павлова, Гылыбов, Пенев** (Задачи и упражнения по химия. За VIII—XI кл. на общообраз. уч-ща. Цокова Василка, Павлова Кръстина, Гълъбов Иван, Пенев Ангел. София, Нар. просв., 1956, 116 стр., ил., 3 лв.) (болг.)

10806 **К. Химия. Часть 2. Учебник для 2-го курса машиностроительных, электротехнических, сельскохозяйственных, экономических и текстильных техникумов. Иванов, Миладинов** (Химия. Ч. 2. Учебник за 2 курс на техникумите по машиностроене, електротехника (и на) селскостоп., икон. и текстилните техникуми. Иванов Калчо, Миладинов Петър. София. Нар. просв., 1956, 196 стр., 4, 90 лв.) (болг.)

См. также: Классификация: каменные угли 12827; минер. удобрения 12829; нефть 12903, 12904; эфирные масла 13352. Терминология: молочная пром-сть 13889. История: иск. минералы 12519; хим. пром-сть 12311; пищевая пром-сть 13929, 13934, 13974; *n*-аминофенол 13081; гидросульфит и ронгалит 13229. Институты: лесохимия 13627; молочная пром-сть 13890, 13891; коррозия 14088. Конференции: физиология 4306Бх; релакс. явления 10807; микроэлементы 3366Бх; хроматография 11401; петрография 11530; глины 11533; произ-во азотной к-ты 12331; стекло, цемент, бетон 12517, 12518, 12686, 12699; сточные воды 12777; кондит. пром-сть 13866; коррозия 14087. Уч. лит-ра: физ. химия 10810; неорганич. химия 11479; органич. химия 11607—11612, 11805; аналитич. химия 12031—12033; биохимия 3453Бх, 3454Бх, 4384Бх; фармакология 3455Бх, строит. материалы 12621; шамотное произ-во 12622; топливные газы 13008; технология органич. в-в 13083; взрывчатые в-ва 13262; гидролизное и сульфитно-спиртовое произ-во 13705; химич. волокна 13725; пищевая пром-сть 14037, 14038. Документация: кристаллография 10919; аналитич. химия 12029

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

10807. **Симпозиум по интерпретации релаксационных явлений с точки зрения молекулярной теории, организованный секцией неорганической и физической химии Нидерландского химического общества 1—2 декабря 1955 г. в Лейдене** (Symposium over moleculaire interpretatie van relaxatieverschijnselen gehouden door de sectie voor anorganische en physische chemie van de koninklijke nederlandse chemische vereniging op 1 en 2 dec. 1955 te Leiden.—), Chem. weekbl., 1956, 52, № 25, 445—494 (голл.)

Изложение докладов: Фаст (Fast J. D.)—Интерпретация релаксационных явлений с точки зрения молекулярной теории, Бётчер (Böttcher C. J. F.) — Интерпретация явлений диэлектрич. релаксации с точки зрения молекулярной теории, Поли (Poley J. Ph.) — Диэлектрич. релаксация простых полярных молекул, Стевелс (Stevels J. M.), Волгер (Volger J.) — Диэлектрич. потери в твердых в-вах как результат искажений кристаллич. решетки, Шварцл (Schwarzl F.) — Явления механич. релаксации, Хейбур (Heijboer J.) — Движение атомных групп в твердых полимерах. Овербек (Overbeck J. Th. G.) — Релаксационные явления в растворах электролитов. В. Штерн

10808. **О различных интерпретациях квантовой механики. Бунге** (Survey of the interpretations of quantum mechanics. Bunge Mario), Amer. J. Phys., 1956, 24, № 4, 272—286 (англ.)

10809 **К. Вопросы теории подобия в области физико-химических процессов. Дьяконов Г. К.** М. — Л., АН СССР, 1956, 206 стр., илл., 11 р. 45 к.

10810 **К. Сборник задач по физической химии. Часть 1. Изд. 2-е. Пик, Фрид** (Sbírka příkladů z fysikální chemie. 1 část. 2. vyd. Pick Jiří, Fried Vojtěch. Praha, SNTL, 1956, 55, (2) s., il., 3,04 Kčs) (чеш.)

10811 **К. Элементы теоретической химии. Гуминский** (Elementy chemii teoretycznej. Guminski Kazimierz. Krakow, Panstw. Wydawn. Nauk., 1956, 506 V, 1 nlb. s., il., 17.50 zł.— Tekst maszynopis powiel) (польск.)

АТОМНОЕ ЯДРО

Редактор *Г. А. Соколик*

10812. **α-Частичная модель Ne^{20}. Гамба, Монкассоли** (The α-particle model of ^{20}Ne. Gamba A., Moncassoli A.), Nuovo cimento, 1955, 2, № 5, 1119—1120 (англ.)

Исследуется α-частичная модель Ne^{20}. Согласно ранее опубликованной работе (Teller E., Wheeler J., Phys. Rev., 1938, 53, 778) предполагается, что α-частицы расположены в вершинах треугольной бипирамиды. Модель позволяет предсказать ряд вращательных уровней. Энергетич. уровни задаются ф-лой $E_{J,K} = \{J(J+1) - K^2\}R + K^2r$, где $R = h^2/2A$ и $r = h^2/2B$ (A и B — моменты инерции относительно осей в плоскости основания пирамиды, образованной α-частицами, и перпендикулярно к нему соответственно). Идентифицируя первые два возбужденных состояния Ne^{20} с предсказанными ф-лой вращательными, можно предсказать вращательный уровень 7,09 *Мэв*, лежащий выше уровня 6,74, *Мев*, который связывается с колебательным уровнем. Г. Соколик

10813. **Магнитный дипольный ядерный момент и угловой момент Tu^{169}. Линденбергер** (Magnetisches Kerndipolmoment und Kerndrehimpulsquantenzahl des $_{69}Tm^{169}$. Lindenberger Karl Heinz), Z. Physik, 1955, 141, № 4, 476—485 (нем.)

Возбужденный спектр Tu^{169} в интервале между 3450 и 4000 A измерялся с помощью интерферометра Фабри-

Перро в полом катоде. 26 линий являются дублетами. Линия $\lambda = 3848$ A имеет также третью, слабую, компоненту. 17 линий не расщепляются, причем ни одна линия не имеет более двух сильных компонент. Величина расщепления позволяет определить магнитный дипольный момент, равный $\mu_I = 0{,}205 \pm 0{,}02\ \mu_{яд}$. Угловой момент Tu^{169} равен $I = 1/2$. Резюме автора

10814. Внутреннее тормозное излучение, сопровождающее электронный захват. Глобер, Мартин (Freinage interne accompagnant la capture électronique. Glauber R. J., Martin P. C.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 7, 573—574 (франц.; рез. англ.)

Вычислена форма непрерывного спектра тормозного γ-излучения, сопровождающего захват орбитальных электронов. В отличие от прежних работ учтен не только *K*-захват, но и захват с других оболочек; учтено также влияние кулоновского поля ядра. Вычислена вероятность радиационного перехода электрона. Результаты представлены графически для случая Fe^{55}. Для захвата из *s*-состояний спектр γ-лучей имеет вид $x(1-x)^2$, где $x = E\gamma / E_{(макс.)}$; для захвата из *p*-состояний имеет место быстрое возрастание интенсивности при малых энергиях, что вполне объясняет полученные недавно эксперим. γ-спектры при захвате. Для данной энергии отношение вклада от *p*-состояний к вкладу от *s*-состояний растет пропорционально Z^2; таким образом, при больших зарядах ядра доминирует спектр от захвата из 2*p*-состояния, что также согласуется с экспериментом. М. Листенгартен

10815. О внутреннем и внешнем тормозном излучении Pm^{147} и Pr^{143}. Ланжевен-Жолио (Sur le rayonnement de freinage interne et externe de ^{147}Pm et de ^{143}Pr. Langevin-Joliot Hélène), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 19, 1286—1288 (франц.)

При помощи люминесцентной спектрографии изучены спектры внутреннего тормозного излучения Pm^{147} и Pr^{143}. В случае Pm^{147} число квантов, испускаемых в результате внутреннего тормозного излучения с энергиями больше 60 *кэв*, в 4,5 раза больше, чем следует из теоретич. оценок. Эксперим. значение средней энергии тормозного излучения на распад для $E_{(торм.)} < 130$ *кэв* составляет $(4{,}4 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-2}$ *кэв* вместо теоретич. значения $1{,}47 \cdot 10^{-2}$ *кэв*. Приведены также результаты измерения спектров тормозного излучения Pm^{147} в C и Al. И. Лемберг

10816. Ядерная резонансная флуоресценция Ni^{60}. Мецгер (Nuclear resonance fluorescence in Ni^{60}. Metzger Franz R.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 4, 983—987 (англ.)

γ-Излучение, испускаемое источником $Co^{60}Cl_2$, использовано для возбуждения уровня Ni^{60} с *E* 1,33 *Мэв*. Угловое распределение резонансного излучения задает спин возбужденного 1,33 *Мэв* состояния, равный 2, и спин основного состояния Ni^{60}. Средний $T_{1/2}$ возбужденного состояния Ni^{60} с *E* 1,33 *Мэв* найден равным $(1{,}1 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-12}$ сек. Резюме автора

10817. Вариации количества изотопов и изобаров, испытывающих α- и β-распад. Раут (Variation of the number of isotopes and isobars in alpha and beta decay. Raut H. K.), Current Sci., 1956, **25**, № 5, 152—153 (англ.)

Приведены кривые, показывающие кол-во изотопов, испытывающих α- и β-распад, в зависимости от атомного номера. Миним. кол-во α-излучателей при $Z = 80$. Далее число α-излучателей растет и при $Z = 88$—92 принимает постоянное значение. Затем их кол-во снова уменьшается, оставаясь постоянным после $Z = 93$. Для β-излучателей наблюдаются периодич. флюктуации. Максимум, равный 6, получается при $Z = 81$ и 91, минимумы — при $Z = 84$, 85, 86 и 96. Число α-активных изотопов больше, чем соответствующее число β-активных изотопов для всех *Z*, начиная с $Z = 84$. Наименьшее кол-во изобаров, испытывающих α-распад, при $A = 210$. Затем кривая растет, проходя через ряд максимумов и минимумов. Максим. значения имеют место для $A = 224$, 226 и 228. Для β-излучателей максимумы и минимумы идут с правильными интервалами. 1-й максимум для $A = 210$, 2-й при $A = 234$. Как и в случае изотопов, кол-во изобаров, испытывающих α-распад, больше, чем испытывающих β-распад. Замечено, что число изобаров больше в случае четного *A*, чем в случае нечетного, что связано с большей стабильностью четно-четных ядер. М. Дембровский

10818. Ядерные реакции при бомбардировке Na^{23}, Al^{27} и Si^{29} протонами. Коэн (Protoninduced reactions in Na^{23}, Al^{27} and Si^{29}. Cohen Bernard L.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 2, 453—455 (англ.)

Измерялись сечения и функции возбуждения р-ций, вызванных протонами в Na^{23}, Al^{27} и Si^{29}. Образцы облучались протонами с *E* 32 *Мэв*. Na^{23} под действием протонов образует то же промежуточное ядро Mg^{24}, что и в случае бомбардировки B^{10} ионами N^{14}. В случае бомбардировки ионами N^{14} были найдены активности: O^{15}, F^{18}, N^{13} и C^{11} с $T_{1/2}$ 2,1; 112; 10; 20 мин. соответственно. В случае протонной бомбардировки найдены O^{15} и F^{18}, для которых приведены функции возбуждения. Эти активности приписаны р-циям скалывания (*p*, 2α*n*) с пороговой энергией 18,7 *Мэв* и р-ции (*p*, *d*α) или (*p*, *p*ηα) с пороговыми значениями 19,5 и 21,8 *Мэв* соответственно. Бомбардировка Al^{27} приводит к промежуточному ядру Si^{28}, которое образуется в р-ции, идущей под действием ионов N^{14} с *E* 26 *Мэв*. При бомбардировке ионами N^{14} образовались активности O^{15} и N^{13} с $T_{1/2}$ 2,1 и 10 мин. соответственно. При бомбардировке протонами Al^{27} найдена активность с $T_{1/2}$ 10 мин. Бомбардировка протонами Si^{29} приводит к р-ции $Si^{29}(p, 2p)Al^{28}$, причем $T_{1/2}$ Al^{28} равен 2,3 мин. Г. Соколик

10819. Ядерная химия и атомная энергия. Цимен (Kernchemie und Atomkraft. Zimen Karl-Erik), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 17, 381—387 (нем.)

См. также: Элементарные частицы, атомное ядро 10823. Радиоактивные изотопы 11079—11086, 11093, 11094, 11099, 11101, 11103—11105

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

10820. Применение теории возмущений Релея-Шредингера к атому водорода. Трис (Application of the Rayleigh-Schrödinger perturbation theory to the hydrogen atom. Trees Richard E.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 6, 1553—1556 (англ.)

Вигнер (РЖХим, 1956, 53583) вычислил энергию основного состояния атома H во втором приближении теории возмущений, считая возмущением весь электростатич. потенциал ядра. Результат не совпал с известной энергией атома H. Автор показывает, что точное значение энергии во втором приближении теории возмущений может быть получено, если часть заряда ядра учесть уже в нулевом приближении. Электростатич. потенциал ядра представляется в виде $Ze^2/r = Z_1e/r + (Z - Z_1)e^2/r$, а возмущением считается второй член справа. Точное значение энергии атома H получается также в пределе $Z_1 \to 0$. В отличие от результатов Вигнера волновые функции нулевого приближения имеют теперь наряду со сплошным спектром

также и дискретный спектр. Показано также, что если производить расчет энергии основного состояния атома H с помощью ур-ния Шредингера в гиперсфере Эйнштейна, то весь электростатич. потенциал может рассматриваться как возмущение. При этом получаются точные значения энергии во всех приближениях, выше первого, но последовательность волновых функций сходится медленно. Т. Ребане

10821. **Рассеяние быстрых нейтральных частиц. V. Неон-неон.** **Амдур, Мейсон** (Scattering of high velocity neutral particles. V. Neon - neon. Amdur I., Mason E. A.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 415—416 (англ.)

Для определения вида потенциальной функции взаимодействия двух атомов неона исследовалось рассеяние нейтр. атомов неона с энергией в интервале 500—2100 *эв* на неоне при комнатной т-ре. Полученные результаты сравниваются с вычисленными значениями сечения. Последние находились в предположении, что потенциал взаимодействия имеет вид $V(r) = k/r^s$. Получена полуэмпирич. ф-ла для потенциальной функции $V(r) = 5{,}00 \cdot 10^{-10}/r^{9{,}99}$ *эрг* (r в А), действительная для r в интервале 1,76—2,13 А. Так как величина $V(r)$, вычисленная из этой ф-лы для r 2,32 А, в пределах 1% совпадает с величиной $V(r)$, выведенной из экспериментов по исследованию сжимаемости, вязкости и кристаллич. свойств неона, авторы считают, что эта ф-ла справедлива для r от 1,76 до 2,32 А. (Часть IV см. РЖфиз, 1956, 556). В. Чекин

10822. **Искровой спектр америция.** **Торн** (The spark spectrum of americium. Thorne R. P.), Spectrochim. Acta, 1956, 8, № 2, 71—87 (англ.)

Измерены длины волн и оценены относительные интенсивности 1300 линий искрового спектра америция в области 2500—8000 А. Спектр получен на 3-*м* спектрографе Берда с диффракционной решеткой. Спектр ниже 5000 А изучался в 3-м порядке и достигнута точность измерения $\pm$ 0,03 А; другая часть спектра регистрировалась в 1-м порядке с точностью $\pm$ 0,1 А. Спектр америция состоит из ряда весьма сильных линий и очень большого кол-ва слабых, чем напоминает искровой спектр европия. На основании этого внешнего сходства сделан вывод, что Am II в нормальном состоянии имеет конфигурацию $5f^7 7s^1$ (для Eu II — $4f^7 6s^1$). На части линий наблюдена сверхтонкая структура из 4 разрешенных компонент. Н. Яшин

10823. **Спектроскопическое определение ядерных моментов Cu^{63} и Cu^{65}.** **Калитеевский Н. И., Чайка М. П.,** Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 5, 606—611

При помощи интерферометра Фабри—Перо исследовалась сверхтонкая структура линий 5700 и 5782 А на спектрах разделенных изотопов меди (Cu^{63} и Cu^{65}). Изучена структура $3d^9 4s^2\ ^2D_{5/2}$ терма. По сверхтонкому расщеплению этого терма подсчитаны значения постоянных магнитного (A) и квадрупольного (B) взаимодействий; $A(Cu^{63}) = 64{,}4 \times 10^{-3}$, $A(Cu^{65}) = 65{,}7 \times 10^{-3}$, $B(Cu^{63}) = 0{,}30 \times 10^{-3}$ и $B(Cu^{65}) = 0{,}23 \times 10^{-3}$ *см*$^{-1}$. Величина квадрупольного момента Q ядра вычислялась по ф-ле $Q = -8BI(2I-1)J(2J-1)/3e^2 \langle r^{-3} \rangle \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$, причем для $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$ взята величина $^2/_5$, вычисленная ранее (Schüler, Schmidt, Z. Phys., 1936, **100**, 113). Оценка $\langle r^{-3} \rangle$ проделана авторами по ф-ле $A = [2l(l+1)/J(J+1)I]\mu_0\mu \langle r^{-3} \rangle$, а величина магнитного момента μ соответствующего ядра взята из работы Паунда (Pound, Phys. Rev., 1948, **73**, 523). Получено $Q(Cu^{63}) = -0{,}28 \times 10^{-24}$ *см*^{2} и $Q(Cu^{65}) = -0{,}22 \times 10^{-24}$ *см*^{2}. Н. Яшин

См. также: Периодич. системы 10817. Атомные спектры 10813. Радиус ионов 10838. Атомная поляризуемость 10892

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редактор *М. Е. Дяткина*

10824. **Линейная комбинация ортогональных функций Эрмита как метод рассмотрения одномерных моделей молекул в квантовой химии. Сообщение I.** **Хейльброннер, Гюнтхард, Гердиль** (Linearkombination Hermite'scher Orthogonalfunktionen, ein Verfahren zur Behandlung eindimensionaler Molekel-Modelle der Quanten-Chemie. I. Mitteilung. Heilbronner E., Günthard Hs. H., Gerdil R.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 4, 1171—1181 (нем.; рез. англ.)

Если частица движется в одномерном потенциальном поле, заданном в виде полинома четной степени k и $V(\xi) = (h\omega_0/4)\sum_{l=1}^{k} v_l \xi^l$, то целесообразно представить приближенное решение ур-ния Шредингера в виде линейной комбинации ортогональных функций Эрмита $\Phi(\xi) = \sum_{n=0}^{n} c_n u_n(\xi)$ (ω_0 — классич. частота осциллятора, к которому относятся функции $u_n(\xi)$). Свойства функций Эрмита значительно облегчают вычисление элементов вековой матрицы $H_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} u_n(\xi)\,[-(h\omega_0/2) \times (d^2/d\xi^2) + V(\xi)]\,u_m(\xi)\,d\xi$. Для H_{mn} получаются простые алгебраич. выражения. Так как отличны от нуля только те матричные элементы H_{mn}, у которых оба индекса одинаковой четности, то вековое ур-ние разбивается на 2 ур-ния (степень векового ур-ния понижается вдвое). Табулированы значения $H_{n,\,n-r}$ как линейные функции коэфф. v_l для случая $k = 6$; $n = 0, 1, 2 \ldots, 11$; $r = 0, 1, 2 \ldots, 6$. В качестве примера, собственные функции гармонич. осциллятора аппроксимируются линейными комбинациями собственных функций, относящихся к гармонич. осциллятору с вдвое меньшей частотой Т. Ребане

10825. **Применение электронных счетных машин к проблемам молекулярных орбит. II. Новое приближение для систем с гетероатомами.** **Притчард, Самнер** (The application of electronic digital computers to molecular orbital problems. II. A new approximation for hetero-atom systems. Pritchard H. O., Sumner F. H.), Proc. Roy. Soc., 1956, A235, № 1200, 136—143 (англ.)

Описывается метод нахождения МО с самосогласованным полем с учетом интегралов неортогональности, основанный на следующих приближениях: 1) величина кулоновского интеграла H_{rr} атома r отождествляется с электроотрицательностью (ε) той орбиты, которая участвует в образовании связи (для атома С p-орбита с ε=6,0 *эв*); 2) обменный интеграл между различными атомами сводится к обменным интегралам между одинаковыми атомами $H_{rs}^{ab} = 1/2\,(H_{rs}^{aa} + H_{rs}^{bb})$, 3) недиагональные члены матрицы энергии экспоненциально изменяются с расстоянием $H_{rs}^{aa} = NH_{rr}\exp(-R_{rs})$, причем N определяется решением векового ур-ния для бензола и имеет значение 13,631 для связывающей орбиты и 1,5 для орбиты с узлом между атомами r и s. Процесс самосогласования основан на известной параболич. зависимости электронных энергий ионов с одним и тем же атомным номером от заряда. Ур-ние решается с заданными матричными элементами, затем находятся заряды атомов; по этим величинам находят новые матричные элементы и т. д. Основная трудность при решении задачи с гетероатомами состоит в выборе наиболее рациональных значений q. Простейший способ состоит в том, что решение начинается без учета π-электронов, т. е. берутся значения H_{rr}, соответствую-

щие $q = 0$ для всех атомов. Иногда же, как, напр., у пиррола, выгодно удалять с гетероатома даже два электрона, оставляя N^{2+}. Этим методом получены следующие величины зарядов атомов, считая от азота вдоль кольца: 1,022; 1,015; 0,967; 1,014 для пиридина и 1,182; 1,078; 1,181 для пиррола. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 38651. Е. Никитин

10826. **К расчету π-электронной плотности в молекулах монозамещенных бензола на основе металлической модели. Алмазов А. Б., Бочвар Д. А.,** Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 1, 121—123

На основе металлич. модели рассматривается вопрос о влиянии природы заместителя в бензоле на распределение плотности π-электронов по бензольному кольцу. Из условий симметрии волновых функций относительно плоскости, нормальной к кольцу и проходящей через заместитель и пара-положение к заместителю, и из общих свойств решения одномерного ур-ния Шредингера с симметричными граничными условиями вытекает существование абс. максимума плотности π-электронов в пара-положении к заместителю. Различие в потенциале между кольцом и заместителем изображается прямоугольным углублением в одномерном потенциальном ящике. Изменение параметров углубления (или горба) не влияет на наличие указанного абс. максимума. Возможно наличие относительных максимумов π-электронной плотности в других точках бензольного кольца (напр. вблизи орто- или метаположений к заместителю). Суммарная плотность электронов вблизи обоих орто- или обоих мета-положений может, по мнению авторов, оказаться больше плотности в пара-положении, что должно играть значительную роль при рассмотрении кинетич. задач. Общие положения, излагаемые авторами, иллюстрируются на примере расчета хлорбензола, проведенного Т. Н. Рекашевой (РЖХим, 1956, 9018), в котором потенциальная яма, связанная с заместителем, считалась прямоугольной при бесконечно большой высоте барьера со стороны заместителя. Э. Бютнер

10827. **Сопряжение с неподеленной парой электронов. I. Теоретическая часть. Наш** (Conjugation with lone-pair electrons. I. Theoretical. Nash T.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 7, 300—302 (англ.)

Излагаются теоретич. соображения и опытные данные, приводящие к предпочтительности *транс*-сопряжения неподеленной пары электронов O или N с соседней двойной связью C=C по сравнению с *цис*-сопряжением, причем атомный диполь становится закрепленным. Это сопряжение приводит к дополнительному электрич. натяжению, что благоприятствует копланарности или коллинеарности диполей. В частности, для винилогов H_2O_2, которая сама неплоская, это натяжение столь велико, что для них известны только енольные ароматич. формы. Если в одной молекуле имеются 2 атома с неподеленными парами электронов, то указанное натяжение может привести к хиноноподобной системе, для которой механизм окисления-восстановления включает свободные радикалы. Автор распространяет этот механизм на более восстановленные системы, предлагая следующую гипотетич. схему восстановления α-кетола в кетон (оба приведены в енольных формах):

OH, OH $\xrightarrow{+e}$ (−)OH, ·OH $\xrightarrow{H^+}$ H, OH, · OH $\xrightarrow{+e}$ H, OH (I) $+ OH^-$.

I

I обязательно должен быть енолом, а не насыщ. диолом, так как последний не имеет сопряженной системы. Е. Шусторович

10828. **Расчет атомных самополяризуемостей и аналогичных величин в методе молекулярных орбит. Браун** (The calculation of atom self-polarizabilities and similar quantities in the molecular-orbital theory. Brown R. D.), J. Chem. Soc., 1956, March, 767—769 (англ.)

Предлагается удобное при численных расчетах видоизменение выведенных ранее (Coulson, Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., 1947, **A191**, 39) ф-л для атомных самополяризуемостей и аналогичных величин в методе МО. Выражение для атомной самополяризуемости $\pi_{\mu\mu} = 1/\pi_i \int_\Gamma \{\Delta_{\mu\mu}(e) / \Delta(e)\}^2 de$ (1) $\Delta(e)$ — вековой определитель рассматриваемой системы, $\Delta_{\mu\mu}(e)$ — определитель, получаемый из векового ур-ния вычеркиванием μ-ой строчки и μ-го столбца, а контуры интегрирования $\Gamma(\gamma)$ охватывают все нули $\Delta(e) / D(x)$, соответствующие полностью занятым орбитам, преобразуется с помощью подстановки $(\alpha - e)/\beta = x$ к виду $\pi_{\mu\mu} = -1/\pi i\beta \int_\gamma \{D_{\mu\mu}(x) / D(x)\}^2 dx$ (2), $D(x)$ и $D_{\mu\mu}(x)$ — определители, получающиеся из $\Delta(e)$ и $\Delta_{\mu\mu}(e)$ делением всех столбцов на β. Контурный интеграл (2) равен, согласно теореме вычетов, $\pi_{\mu\mu} = -1/\beta \sum_j \nu_j R_j$ (3), где ν_j — число электронов, занимающих j-орбиту, а R_j — вычет подинтегральной функции в полюсе x_j, и так как это полюс второго порядка, то имеем $D(x) = (x - x_j) \times F_j(x)$, $R_j = d/dx [\{D_{\mu\mu}(x) / F_j(x)\}^2]_{x=x_j} = 2D_{\mu\mu}(x_j) / F_j(x_j)^3 \{F_j(x_j) D'_{\mu\mu}(x_j) - F'_j(x_j), D_{\mu\mu}(x_j)\}$. Согласно определению $F_j(x) D'(x_j) = F_j(x_j)$, $D''(x_j) = 2F_j(x_j)$, откуда $\pi_{\mu\mu} = 1/\beta \sum_j \nu_j D_{\mu\mu}(x_j)/[D'(x_j)]^3 \{D''(x_j) D_{\mu\mu}(x_j) - 2D'(x_j) D'_{\mu\mu}(x_j)\}$ (4). Использование ф-лы (4) иллюстрируется расчетом самополяризуемости для конечного атома бутадиена и для бензола, где симметрия молекулы позволяет сократить общие множители в $D(x)$ и $D_{\mu\mu}(x)$. Н. Гамбарян

10829. **Расчет и измерение магнитной восприимчивости алленовых углеводородов. Ги, Тийё, Оаро, Годмар, Гросс** (Calcul et mesure de la susceptibilité magnétique des carbures alléniques. Guy Jean, Tillieu Jacques, Hoarau Jean, Gaudemar Marcel, Gross Bernard), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 1, 34—35 (франц.)

С помощью метода, использованного ранее для связей C — C и CH (РЖХим, 1956, 28228, 67615), вычислены компоненты тензора магнитной восприимчивости связи σ - C — C при тригональной гибридизации орбит одного атома C и диагональной гибридизации другого атома C (10^6) $\chi_{zz} = -1{,}95$, $\chi_z^L = -2{,}29$; $\chi_{yy}^L = -3{,}26$, $\chi_{yy}^+ = +0{,}53$; $\chi_{(ср.)} = -2{,}47$. На основании этих данных вычислены средние восприимчивости ряда алленовых углеводородов χ (мол.) и сопоставлены с измеренными авторами опытными значениями (1-я цифра — расчет, 2-я цифра — опыт, все значения 10^6) *н*-бутилаллен 71,86; 73,5; изобутилаллен 71,86; 73,6; амилаллен 83,15; 83,6; 1,3-диметилаллен 49,47; 49,10; 1,3-метилэтилаллен 60, 76; 60,9 1,3 метил-*н*-пропилаллен 72,05; 72,10. Вычислены инкременты, приходящиеся на двойные связи, определенные как разности между опытными значениями $\chi_{(мол.)}$, вычисленными по новой схеме Паскаля, которые лежат в пределах $+3{,}15$ $+5{,}6 \cdot 10^{-6}$ и близки к инкременту двойной связи у этилена $(+5{,}5 \cdot 10^{-6})$. Э. Бютнер

10830. **Дублетные состояния радикала бензила. Мори** (Doublet states of benzyl radical. Mori Yuji), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1253 (англ.)

Автор рассчитал уровни энергии радикала бензила, рассматривая последний как бензол, взаимодействующий с $2p\pi$-функцией метиленовой группы, при прене-

брежении интегралами неортогональности. Результаты расчета описанным методом дают приблизительно такую же картину распределения дублетных уровней радикала бензила как и при применении обычного метода МО. Указывается, что энергия возбуждения на ближайший дублетный уровень в радикале бензила не превышает 3,8 *эв*. Переходу аналогичного типа соответствует слабая полоса поглощения радикала трифенилметила при ~5000 А. В. Алексанян

10831. Применение теории реакционной способности в реакциях разрыва кольца метилкумарина. Д ж а к о м е т т и (Una teoria della reatività chimica applicata alla reazione di apertura dell'anello di cumarine-metilate. G i a c o m e t t i G i o v a n n i), Atti Accad. naz. Lincei. Rend., Cl. Sci. fis., mat. e natur., 1954 (1955), **17**, № 6, 379—384 (итал.)

Методом МО в первом приближении теории возмущений вычисляется вклад ΔH_π в энергию активации р-ции разрыва лактонового кольца метилкумаринов (II). ΔH_π представляет разность энергий π-электронов в активированном комплексе вида I и в молекуле II. Замещение H на CH_3 приводит к увеличению электроотрицательности атома C. Энергия π-электронов на орбите j равна $E^j = E_0^j + \int \psi_j^* \Delta H \psi_j d\tau$, где E_0^j — энергия π-электронов в молекуле кумарина, ΔH — разность гамильтонианов. Поскольку наибольший вклад вносят кулоновские члены, энергия π-электронов в замещенной молекуле равна $E = E_0 + \Sigma_r q_r \alpha_r$. Суммирование происходит по всем атомам C, у которых H замещен на CH_3, q_r — плотность у этих атомов C, а α_r — разность кулоновских интегралов замещ. и незамещ. атомов. Энергия активации равна $\alpha_r(q_r - q_r')$, где q_r' — плотность электронов у r в активном комплексе. Результаты вычислений и опыта показывают, что все замещенные кумарины можно разделить на две группы: с энергией активации $\approx 13{,}7$ *ккал/моль* — кумарин и его 5- и 7-метилпроизводные — и с энергией активации $\approx 18{,}2$ *ккал/моль* — 3-, 6- и 8-метилкумарины. При этом α равно 26,7 *ккал/моль*. Е. Никитин

10832. О метаболических превращениях канцерогенных углеводородов. П ю л ь м а н, П ю л ь м а н (Sur les transformations métaboliques des hydrocarbures cancérogènes. P u l l m a n A l b e r t e, m-me, P u l l m a n B e r n a r d), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 9, 1097—1104 (франц.)

Путем расчета методом МО — ЛКАО энергий π-электронов ряда ароматич. диолов и получающихся при их дегидратации фенолов рассмотрена метаболич. реакционноспособность канцерогенных углеводородов. Углеводороды небольших размеров (нафталин, антрацен, фенантрен) образуют при метаболизме диолы и фенолы, в то время как для углеводородов больших размеров в качестве продуктов метаболизма выделены только фенолы. Обычно предполагается, что первой стадией метаболизма является образование диолов, которые в последнем случае не удается выделить из-за их неустойчивости. Расчет подтверждает, что в случае многоядерных углеводородов выигрыш в энергии резонанса при переходе от диола к полностью ароматизированной системе больше, так что стремление к дегидратации в них, действительно, должно быть сильнее. Пергидроксилирование имеет место не в области K, наиболее активной к р-ции присоединения, и не в области L, наиболее активной к р-циям замещения, а в области M, соседней с K. Этот факт можно объяснить, только предположив в качестве первой стадии метаболизма образование комплекса между областью K и какими-то элементами клетки, которое изменяет электронное строение молекулы в сторону повышения реакционноспособности области M. Образование комплекса не является простой р-цией присоединения, выключающей область K из сопряженной системы молекулы, иначе все реакционноспособные центры, напр. в 1,2-бензантрацене, оказались бы в нафталиновом, а не бензольном ядре, между тем пергидроксилирование происходит именно в последнем. Скорее можно предположить хиноидоподобное распределение электронов в комплексе. Расчет 1,2-бензантраценхинона-3,4 показывает, что наибольшая конц-ия заряда происходит на углероде 3' бензантраценовой системы, т. е. в области M, а наибольшей свободной валентностью обладают углероды 9 и 10 области L. Образование при пергидроксилировании *транс*-диолов ограничивает выбор возможных механизмов р-ции прямым присоединением свободных радикалов OH или промежуточным образованием окиси. Направление р-ции пергидроксилирования исключительно в область M, а не L, говорит, в соответствии с полученными данными, о распределении электронов, против радикального механизма, за промежуточное образование окиси, которое, согласно некоторым данным, протекает по электрофильному механизму. Таким образом, основная гипотеза теории канцерогенной активности о наличии электронного взаимодействия между областью K и некоторыми элементами клетки позволяет также объяснить ход метаболизма ароматич. углеводородов. Н. Гамбарян

10833. Триарилметил-радикалы. Сообщение 1: три-*о*-толилметил. К теории стабильности углеродных радикалов. Т е й л а к к е р, В е с с е л - Э в а л ь д. (Triarylmethyl-Radikale, 1. Mitt.: Das Tri-*o*-tolyl-methyl. T h e i l a c k e r W a l t e r, W e s s e l-E w a l d M a r i e - L u i s e), Liebigs Ann. Chem., 1955, **594**, № 3, 214—224 (нем.)

Рассмотрена пространственная конфигурация три-*о*-толилметил-радикала (I). Построены геометрические модели I и гекса-*о*-толилэтана (II) с использованием эффективных радиусов r, рассчитанных Стюартом (Stuart H. A., Molekülstruktur, Berlin, 1934, 48; Z. physik. Chem [B], 1934, 27, 354) и авторами (W. Theilacker, Z. Naturforsch., 1948, 3b, 233). Показано, что могут существовать 2 модели I, где фенильные кольца расположены под углом 120° и имеют наименьшее отклонение от копланарности: A — одно кольцо перпендикулярно плоскости, в которой лежат 2 других, B — все кольца повернуты из плоского положения на угол 34 — 45° (в зависимости от выбора r). Аналогичные расчеты для трифенилметила (III) приводят к минимальному углу поворота 18 — 21°. Выигрыш энергии делокализации π-электронов при диссоциации димера для модели A 47 *ккал/моль*, B 45 *ккал/моль*, т.е. меньше чем для III, что должно приводить к пониженной степени диссоциации II. Но в II пространственные затруднения вызывают увеличение расстояния связи C—C, так что имеется 2 конкурирующих фактора, влияющих на диссоциацию. Измерена магнитная восприимчивость I в бензоле. Показано, что в 8,8%-ном р-ре при 19° содержание радикалов I составляет 83 ± 2%, и образования хинометана (IV) не происходит. II диссоциирует на радикалы сильнее, чем гексафенилэтан, *о,м,п*-дитолилтетрафенилэтаны, *о,м,п*-тетратолилдифенилэтаны, *м,п*-гексатолилэтаны. Делается вывод, что пространственное действие ортозаместителя уменьшает стабильность радикалов, но вместе с тем препятствует соединению их в молекулы, причем второй фактор преобладает над первым. Измерены спектры I в бензоле. В спектре I не наблюдаются полосы поглощения ~5000 А, характерные для спектра III, что подтверждает поворот фенильных колец из копланарного состояния для I больший, чем для III. С. Самойлов

10834. Простые модели в теории строения молекул. К о л о с (Proste modele w teorii budowy cząsteczek.

Kolos Wlodzimierz), Postępy fiz., 1956, 7, № 4, 301—315 (польск.)

10835. **Влияние запаздывания на силы Лондона—Ван-дер-Ваальса. Лич** (The influence of retardation on the London-van der Waals forces. Leech J. W.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 383, 1328—1336 (англ.)

Рассмотрено взаимодействие двух идентичных атомов через электромагнитное поле. Вычисления производятся по схеме теории возмущений при последовательном учете запаздывания электромагнитного взаимодействия. Возмущением является энергия взаимодействия электронов обоих атомов с полем, а малым параметром — заряд электрона. Для простоты рассматриваются только атомы, основное состояние которых — S-состояние, а единственное достижимое возбужденное — трехкратно вырожденное P-состояние. Квадрупольные (и следующие мультипольные) эффекты не учитываются. Бесконечности, неизбежно появляющиеся в таких квантовоэлектродинамич. расчетах, устраняются путем отбрасывания взаимодействия каждого атома в отдельности с полем и учета одного лишь взаимодействия атомов друг с другом через поле. Энергетич. поправка четвертого приближения (предыдущие равны нулю) содержит обычную лондоновскую энергию притяжения (электростатич. происхождения), пропорциональную R^{-6} (R—расстояние между атомами), а также ряд других членов, связанных с запаздыванием взаимодействия. На больших расстояниях энергия взаимодействия пропорциональна R^{-3} (притяжение).

Ш. Коган

10836. **Группировка молекул водорода при высоком давлении. Лондон** (Alignment of hydrogen molecules by high pressure. London F.), Phys. Rev. 1956, **102**, № 1, 168—171 (англ.)

Посмертная публикация (статья составлена учениками автора по его недоработанным материалам).

Расчет ван-дер-ваальсового взаимодействия между молекулами H_2 в твердом водороде показывает, что вследствие большого молярного объема анизотропия межмолекулярных сил недостаточна, чтобы молекулы имели преимущественную ориентацию. Прилагая достаточно высокое давление, можно увеличить взаимодействие соседних молекул, что приведет к ориентации молекул. При этом осуществляется переход от спектра уровней энергии свободного волчка с квантовыми числами J, M к спектру уровней энергии двумерного изотропного гармонич. осциллятора $E = h\nu(n_1 + n_2 + 1)$; $|M| = |n_1 - n_2|$, (M — в направлении ориентации молекул). Уровень основного пара-состояния ($J = 0$, $M = 0$, $I = 0$) и трижды вырожденный уровень ортосостояния ($J = 1$, $M = 0$, $I = 1$) сливаются, образуя четырежды вырожденное состояние. При изотермич. сжатии параводорода и достижении теплового равновесия энтропия его повышается на $R \ln 4$ на 1 моль, т. е. поглощается теплота $RT \ln 4$. При адиабатич. сжатии т-ра уменьшается до величины, соответствующей расщеплению ядерной магнитной тонкой структуры $\sim 3 \cdot 10^{-6}$° К. Практич. использованию эффекта для охлаждения в случае H_2 может помешать медленность достижения теплового равновесия. Адиабатич. сжатие может быть использовано для охлаждения в случае асимметричных молекул HD. Используя результаты измерения сжимаемости H_2 и D_2 (РЖХим, 1955, 5278), автор оценивает необходимое давление в 10 000 *кг/см²*. Ориентация молекул в сжатом твердом HD должна привести к наличию резонанса на радиочастотах. Для свободно вращающихся молекул HD резонанс должен отсутствовать, что и имеет место для твердого HD. Для полностью закрепленных молекул HD рассчитаны характеристич. частоты 27,7; 75,6; 103,3 *кгц*. Измерения резонансных частот позволяют оценить степень отклонения молекул HD от произвольной ориентации при сжатии.

Т. Бирштейн

10837. **Взаимодействия между симметричными многоатомными молекулами. Балеску** (Interactions between symmetric polyatomic molecules. Balescu Radu), Physica, 1956, **22**, № 3, 224—230 (англ.)

Принимается, что взаимодействие двух молекул складывается из взаимодействия каждого атома одной молекулы с каждым атомом другой молекулы по закону «6—12». Вычисления производятся в системе координат с двумя центрами, в качестве которых используются геометрич. центры молекул. Путем разложения обратных межатомных расстояний (соответственно в 6-й и 12-й степени) в ряд по сферич. функциям удается в выражении для энергии взаимодействия симметричных молекул выделить центральные члены, зависящие только от расстояния между центрами молекул, и нецентральные, зависящие также от их взаимной ориентации. Лишь последние существенным образом зависят от структуры молекул, хотя и центральные члены содержат ряд параметров, зависящих от нее. Полученное общее выражение применяется к двухатомным (из одинаковых атомов) молекулам, а также к молекулам, имеющим форму правильных тетраэдра и октаэдра. Нецентральное взаимодействие мало по сравнению с центральным уже в случае двухатомных молекул. Оно становится еще меньше с увеличением симметрии молекул. Центральные члены изменяются по сравнению с законом «6—12». Усиливается отталкивание между молекулами, уменьшается глубина потенциального минимума. Сравнение вторых вириальных коэфф. $B(T)$ газа, состоящего из тетраэдрич. молекул, и газа, в котором те же атомы образуют точечные молекулы, показывает, что в первом случае B больше (алгебраически), а зависимость его от т-ры несколько иная. Представляется возможным на основе измерений $B(T)$ приближенно вычислить оба параметра закона «6—12». Расчет, произведенный для CF_4, показал, что связанные атомы фтора взаимодействуют слабее, чем свободные.

Ш. Коган

10838. **Ионный характер гидридов переходных металлов. Либовиц, Гибб** (The ionic character of transition metal hydrides. Libowitz G. G., Gibb T. R. P., Jr), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 510—511 (англ.)

При предположении ионной связи в гидридах Ti, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ac, Th, Pa, U, Pu радиус аниона H^-, вычисленный как разность между межатомными расстояниями и радиусами катионов, постоянен и равен в среднем $1{,}29 \pm 0{,}05$ Å.

Н. Гамбарян

10839. **Исследование потенциалов появления. I. Определение избыточной кинетической энергии. II. Нитрометан. Кандел** (Appearance potential studies. I. Determination of excess kinetic energy. II. Nitromethane. Kandel Richard J.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 9, 1496—1499; 1955, **23**, № 1, 84—87 (англ.)

I. Работа посвящена определению избыточной кинетич. энергии, которой обладают ионы, образующиеся в процессе измерения потенциалов появления. Ион N^+, образующийся из N_2, не обладает избыточной кинетич. энергией; ионы CH_3^+ из C_2H_6, CH_3^+ из C_3H_8, CN^+ из C_2N_2 и CH_3^+ из $C_6H_5CH_3$ образуются с избыточной кинетич. энергией. Получены следующие значения энергии диссоциации связи и потенциалов ионизации: $D(CH_3—CH_3) = 3{,}87$, $D(CH_3 — C_2H_5) = 3{,}70$, $I(CN) = 15{,}13$, $I(C_6H_5) = 9{,}90$, $D(C_6H_5 — CH_3) = 3{,}80$ и $D(C_6H_5 — H) = 4{,}64$ *в*.

II. Измерены относительные интенсивности и потенциалы появления ионов в масс-спектре CH_3NO_2. Методом задерживающего потенциала (см. выше) обнаружена избыточная кинетич. энергия у ионов C^+, CH_3^+ и O^+ вблизи потенциалов появления. Высказано предположение, что образование некоторых ионов сопровож-

дается перегруппировками. В согласии с термохим. данными найдено, что энергия диссоциации связи C—N $D(CH_3-NO_2) = 2{,}56$ *эв*. На основании этой величины рассчитано значение потенциала ионизации NO_2; $I(NO_2) = 9{,}91$ *эв*, более низкое, чем ранее опубликованные. В масс-спектре CH_3NO_2 обнаружен при $m/e = 31$, соответствующий CH_3O^+. Его относительная интенсивность (1,43%) исключает возможность происхождения этого пика за счет изотопных модификаций $N^{15}O^+$ и $(NO^{17})^+$. Л. Горохов

10840. **Ионизация и диссоциация электронным ударом. Рис, Дайблер** (Ionization and dissociation of nitrogen trifluoride by electron impact. Reese Robert M., Dibeler Vernon H.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1175—1177 (англ.)

Измерены относительные доли и потенциалы появления (ПП) положительных и отрицательных ионов из NF_3 (указаны возможные продукты распада): NF_3^+ (13,2±0, 2*эв*NF_3), NF_2^+(14,2±0,3*эв*,NF_2^++F),NF^+(17,9±0,3*эв*, NF^++2F),N^+(22,2±0,2 *эв*,N^++3F), F^+(25±1 *эв*, F^++2F+N), F_2^-(∼0*эв*), F^-(∼0 *эв*, F^-+ NF_2 и ∼22 *эв*, N+F^++ +F^- + F). Авторы используют теплоту образования молекулы NF_3 (27,2 *ккал/моль*), предполагая, что распределение теплоты атомизации молекулы NF_3 между энергиями диссоциации различных связей аналогично таковому у молекулы NH_3 (т. е. $D(NF_2-F) = 3{,}2$ *эв*; $D(NF-F) = 2{,}7$ *эв* и $D(N-F) = 2{,}7$ *эв*), по ПП ионов NF_2^+ и NF^+ вычислены потенциалы ионизации радикалов NF_2 и NF (11,0 и 12,0 *эв*, соответственно). Начальные кинетич. энергии возле ПП, если они имеются, не превышают 0,3 *эв*. Е. Франкевич

10841. **Ионизация и диссоциация при электронном ударе. I. Трифторметилгалогениды. Марриотт, Крагс** (Ionization and dissociation by electron impact. I: Trifluoromethyl halides. Marriott J., Craggs J. D.), J. Electronics, 1956, 1, № 4, 405—420 (англ.)

Получены масс-спектры CF_3Br (I) и CF_3J(II) и сопоставлены с исследованными ранее (Craggs J. D. и др., Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 1093) масс-спектрами CF_4 и CF_3Cl. Найдены потенциалы появления (ПП) положительных и отрицательных ионов и вертикальные потенциалы ионизации молекул CF_3Cl 12,8, CF_3Br 11,82 и CF_3J 10,64 *эв*. Наиболее важным процессом при электронном ударе является разрыв связи CF_3—X. При переходе F → J усиливается прямая ионизация молекулы. Среди процессов, приводящих к образованию отрицательных ионов, наиболее распространен захват электронов малой энергии: $CF_3X + e = CF_3 + X^-$. При изучении энергетич. соотношений между различными процессами найдены следующие величины: $D(CF_3-J) = 1{,}9$ *эв*; $D(CF_2-F) \leqslant 4{,}0$ *эв*; $I(CF_3) \leqslant 9{,}35$ *эв* (I — потенциал ионизации). Л. Горохов

10842. **Масс-спектры некоторых алкильных соединений свинца. Куинн, Дайблер, Молер** (Mass spectra of some lead alkyls. Quinn Edith I., Dibeler Vernon H., Mohler Fred L.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 57, № 1, 41—43 (англ.)

Получены масс-спектры 10 алкильных соединений Pb: тетраметил-(I), триметилэтил-, диметилдиэтил-, метилтриэтил-, тетраэтил-(II), тетрапропил-, триметил-*н*-бутил-, триметил-*втор*-бутил-,триметил-*трет*-бутил- и тетра-*изо*-бутил- и из них по ранее предложенному методу (Dibeler V. H. и др., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1951, 47, 337; 1952, 49, 235), рассчитаны моноизотопные масс-спектры. Приведены относительные высоты пиков различных ионов. Относительные доли ионов CH_3^+ для алкильных соединений Pb с разным числом групп CH_3 уменьшаются с увеличением числа связей $Pb-CH_3$. В метилбутильных соединениях кол-во CH_3^+ мало при *н*-бутильном радикале и велико при *трет*-бутильном. Образование $C_2H_5^+$ при диссоциациии связи $Pb-C_2H_5$ менее вероятно, чем образование CH_3^+ из I. Во всех спектрах, кроме II, наблюдаются значительные кол-ва иона $PbCH_3^+$. Обсуждаются появление и наблюдаемые доли других ионов $PbC_2H_5^+$, $PbC_2H_6^+$, $PbC_3H_9^+$. Е. Шусторович

10843. **Обнаружение продуктов термической диссоциации паров многоатомных молекул по спектру флуоресценции. Неуймин Г. Г.,** Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 4, 463—468

Для изучения вопроса о присутствии в парах солей продуктов термич. распада использованы спектры их люминесценции. По сравнению с известной методикой обнаружения свободных радикалов по спектрам поглощения этот способ оказывается гораздо более чувствительным: наличие радикала BiCl в парах над $BiCl_3$ обнаруживается уже при 500°. Спектр флуоресценции состоит из полос в области 4300—5700 Å. Принадлежность наблюдаемого спектра BiCl установлена сравнением с известным спектром поглощения, а также со спектром испускания BiCl в пламени угольной дуги. Из сопоставления теплоты образования $BiCl_3$ (90,6) и теплот сублимации S_{Bi} (48), S_{BiCl_3} (14) и D_{BiCl} (75) даны следующие оценки энергии разрыва связей: $D_{Bi+Cl+Cl+Cl} = 210$; $D_{Bi+Cl+Cl_2} = 153$; $D_{BiCl+Cl+Cl} = 135$ и $D_{BiCl+Cl_2} = 78$ *ккал/моль*. Б. Дианов-Клоков

10844. **Исследование излучения ионизованной молекулы азота и нейтрального атома азота в спектре ночного неба. Дюфе** (Étude de l'émission de la molécule d'azote ionisée et de l'atome neutre d'azote au crépuscule. Dufay Maurice), Ann. phys., 1953, 8, ser. 12,813—862 (франц.)

10845. **К существованию радикала HO_2. Тагиров Р. Б.,** Ж. физ. химии, 1956, 30, № 4, 949—950

С целью обнаружения гипотетич. радикала HO_2 получен ИК-спектр диффузионного пламени водорода в обогащенном кислородом воздухе. В области 7,7 μ обнаружена группа из трех полос с максимумом (*Q*-ветвь) у 1305 *см*$^{-1}$, частота которого совпадает с основной полосой поглощения вал. кол. O—O в HO_2. Это дает автору основание считать доказанным существование в пламенах при высокой т-ре радикала HO_2 и подтверждает применение цепного механизма к процессам диффузионного горения. Ю. Егоров

10846. **Зависимость вероятностей оптических переходов от частоты перехода и запаса колебательной энергии сложной молекулы. Степанов, Самсон** (Залежнасць магчымасцей аптычных пераходаў ад частаты пераходу і запасу хістальнай энергіі складанай малекулы. Сцяпанаў Б. І., Самсон А. М.), Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. н., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н., 1956, № 1, 5—14 (белорусс.; рез. русс.)

Исходя из модели одномерного классич. гармонич. осциллятора для сложной молекулы 1 группы, получено выражение для вероятностей переходов с различных колебательных уровней нижнего электронного состояния на различные колебательные уровни верхнего электронного состояния. При выводе учтено изменение координаты и импульса в процессе электронно-колебательного перехода. Исследование полученной ф-лы в случае неизменности импульса проведено путем численного интегрирования. Показано, что вероятности переходов зависят как от частоты перехода, так и от запаса колебательной энергии исходного уровня.

Выяснены причины слабой зависимости контура полосы поглощения от т-ры. Ф-лы для вероятностей оптич. переходов, полученные для поглощения, справедливы и для люминесценции. Резюме авторов

10847. Вероятности электронно-колебательных переходов и законы затухания флуоресценции сложных молекул. **Степанов Б. И.** (Магчымасці электроннахі стальных пераходаў і законы затухання флуарэсцэнцыі складных малекул. Сцяпанаў Б. І.), Весці АН БССР, 1954, № 5, 60—69 (белорусс.); Изв. АН БССР, 1954, № 5, 65—74

Особенности испускания и поглощения света сложными молекулами связаны с существованием перераспределения колебательной энергии между отдельными степенями свободы. На оптич. свойства молекул большое влияние оказывает обмен энергией с окружающей средой. В работе исследуются свойства вероятностей переходов с излучением света в сложных молекулах. Показано, что вследствие обмена энергией с окружающей средой вероятности всех оптич. переходов усредняются по всем колебательным уровням исходного электронного состояния. Этим объясняется строго экспоненциальный закон затухания флуоресценции р-ров сложных молекул. Этот закон для всех частот в пределах полосы флуоресценции оказывается одинаковым. Для объяснения особенностей люминесценции паров сложных молекул (независимость от $\nu_{(возб.)}$, одинаковая форма полосы флуоресценции по сравнению с р-рами) предлагается гипотеза о существовании в молекуле группы «А» (небольшого числа связей), поглощающей энергию возбуждения и излучающей. Остальная часть молекулы играет при этом роль среды, которой передается избыток колебательной энергии при изменении величины $\nu_{(возб.)}$. Е. Ануфриева

10848. Анализ спектров поглощения паров N-окиси пиридина в ближнем ультрафиолете. **Ито, Мидзусима** (Analysis of the near ultraviolet absorption spectrum of pyridine N-oxide vapor. Ito Mitsuo, Mizushima Wataru), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 495—500 (англ.)

Получены спектры поглощения паров N-окиси пиридина (I) при т-рах от 40 до 150°. В интервале частот 28 000—33 000 $см^{-1}$ наблюдено ~250 полос, большей частью очень резких. Приведена таблица их частот, приблизительная оценка интенсивностей и расшифровка. Рассматриваемая система полос отвечает электронному $n \rightarrow \pi^*$ переходу $A_1 - B_2$, соответствующему возбуждению $2p$-электрона неподеленной пары атома О на свободную π-орбиту B_2. При анализе спектра за переход 0,0 выбрана полоса с ν 29229 $см^{-1}$. Выделены прогрессии, построенные на полносимметрич. колебаниях. Определены частоты ряда колебаний в основном (251, 276, 334, 410, 486, 539, 840, 1013, 1173 $см^{-1}$) и возбужденном (510, 817, 976, 1039, 1128, 1296, 1479 $см^{-1}$) состояниях. По методу МО с кулоновскими интегралами $\alpha + \delta_k\beta$, $\delta_k = 0$ для C, 1,07 для N и 1,80 для O и всеми одинаковыми интегралами β рассчитаны одноэлектронные уровни π-электронов I. В расчете учитывался также индуктивной эффект атомов О путем введения дополнительных членов в α : $\Delta\alpha_n = (0{,}4)^n \beta$ и $N(^1/_8)^{n'}(\alpha_N - \alpha)$. Вычисленные обменные энергии уровней равны (в β): +3,095 (b_2), +1,834 (b_2), +1,217 (a_2), +1,094 (b_2), —0,557 (b_2), —0,797 (a_2), —1,751 (b_2). О. Пахомова

10849. Электронные и колебательные состояния азулена. **Сидман, Мак-Клур** (Electronic and vibrational states of azulene. Sidman Jerome W., McClure Donald S.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 4, 757—763 (англ.)

По методу, описанному ранее (РЖХим, 1955, 13381), исследовались спектры поглощения и люминесценции твердых р-ров азулена (I) в нафталине (II). Первый электронный переход в спектре поглощения I, начинающийся с $v = 14652$ $см^{-1}$, почти нацело поляризован вдоль оси b кристалла, и только очень слабые линии видны при поляризации падающего света вдоль оси c^* (исследована плоскость bc^* кристалла II). Сделан вывод, что этот электронный переход имеет симметрию $'A_1 \rightarrow 'B_1$ и поляризован вдоль короткой оси молекулы. С полосы $v = 28\,050$ $см^{-1}$, поляризованной почти полностью вдоль оси c^* кристалла, начинается второй электронный переход. Большинство сильных полос поглощения этого перехода также поляризованы по оси c^*, однако имеется ряд линий сильных в компоненте b и значительно более слабых по направлению c^*. Исходя из этого, электронному переходу приписывается симметрия $'A_1 \rightarrow 'A_1$ и поляризация вдоль длинной оси молекулы. Колебания, приводящие к преимущественному поглощению вдоль оси b кристалла, интерпретируются как колебания симметрии B_1. Особенностью люминесценции I в II является то, что высвечивание происходит не с нижайшего возбужденного уровня, а со второго (28050 $см^{-1}$). Несмотря на почти полную поляризацию первой полосы второго электронного перехода вдоль оси c^* в спектре поглощения, люминесценция практически деполяризована и интенсивность ее лишь слегка разнится по компонентам. Подобная аномальная поляризация люминесценции была наблюдена и в спектрах других твердых р-ров (II в дуроле, стильбен в дибензиле). Так же, как и для молекулы II, в спектре I отсутствуют длинные прогрессии каких-либо частот. В работе приводится сравнение колебательных частот молекулы I в трех состояниях: A_1 (невозбужденное), B_1 (возбужденное) и A_1 (возбужденное). В. Броуде

10850. Электронные и колебательные уровни диацетила и гексадейтеродиацетила. I. Электронные уровни. II. Колебательные состояния. **Сидман, Мак-Клур** (Electronic and vibrational states of biacetyl and biacetyl-d_6. I. Electronic states. II. Vibrational states. Sidman Jerome W., Mc Clure Donald S.), J. Amer Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6461—6470, 6471—6474 (англ.)

I. Исследованы спектры поглощения и флуоресценции в области 15 000—40 000 $см^{-1}$ кристаллов диацетила (I) и гексадейтеродиацетила (II) и их р-ров в бутаноне-2 при т-рах 20 и 4°К. В спектрах поглощения кристаллов наблюдаются две интенсивные системы полос в синей и ближней УФ-областях спектра и система слабых полос в зеленой области спектра. В спектрах флуоресценции наблюдаются две системы полос в зеленой области спектра, одна из которых интенсивная, другая слабая, и слабая система полос в синей области спектра. Спектры р-ров в целом повторяют спектры кристаллов, отличаясь от последних большей диффузностью полос. Полосы поглощения УФ-системы становятся все более диффузными по направлению к коротким волнам, что объясняется предиссоциацией в верхнем электронном состоянии. Даны результаты анализа колебательной структуры наблюдаемых переходов как для спектров поглощения, так и для спектров флуоресценции, а также отнесение наблюдаемых систем полос к теор. возможным электронным переходам (приводятся данные для переходов 0—0): ^3B_u между 19 700 и 20 355 для I; 19 700 и 20 376 для II; ^3A_u 20 421 (I); 20 438 (II); ^1Bg 22 359 (I); 22 485 (II); I ^1A_u 22 873 (I); 22 896 (II); II ^1A_u 31 475 (I); 31 479 (II).

II. Исследованы ИК-спектры поглощения I и II в области 140—4000 $см^{-1}$. Дано отнесение части основных частот молекулы I, согласующееся с теоретическими (РЖХим, 1955, 33829). Отмечается высокое значение ν_{C-C} центральной связи I (1280—1300 $см^{-1}$), свидетельствую-

щее о частично двойном характере этой связи, что согласуется с уменьшенным значением r_{C-C} = 1,46—1,47 А. Сделано сопоставление значений частот полносимметричных колебаний в трех верхних электронных состояниях, найденных в сообщении I с типом электронного возбуждения, связанного с данным переходом. Показано, что в обычном методе МО не удается объяснить эксперим. наблюдающиеся изменения частот колебаний при переходе в верхние электронные состояния.
В. Алексанян

10851. Спектры поглощения гомологов бензола. 2. Поглощение света моноалкилбензолами. Броуде В. Л., Оптика и спектроскопия 1956, **1**, № 3, 387—392

При —190° получены спектры поглощения кристаллов двух модификаций толуола, этилбензола и *н*-гексилбензола в поляризованном свете, а также спектры поглощения аморфных образцов *н*-пропилбензола, кумола и *н*-бутилбензола. Различие в алкильных группах мало влияет на спектр. Выделяются два взаимноперпендикулярных перехода в молекуле. Один из них — разрешенный чистоэлектронный переход, второй — электронноколебательный 0—1 переход, обязанный сочетанию чистоэлектронного перехода с колебанием симметрии B_1. Определены частоты таких колебаний в молекулах толуола, этилбензола, *н*-гексилбензола. Частота полносимметрич. колебания бензольного кольца практически одинакова во всех соединениях и равна 945 ± 15 *см*$^{-1}$. Сообщение 1 см. Ж. эксперим. и теор. физики, 1952, **22**, 600.
О. Пахомова

10852. Спектры поглощения паров *п*-дихлорбензола в ближней ультрафиолетовой области. Джоши (The near ultraviolet absorption spectrum of *p*-dichlorobenzene vapour. Joshi B. D.), J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1955—1956, **6**, № 1, 133—151 (англ.)

Получены спектры поглощения *п*-дихлорбензола при комнатной т-ре. Дискретное поглощение обнаружено в области 2850—2400А. Приведена таблица частот полос поглощения, приблизительная оценка интенсивностей и расшифровка. Рассматриваемое поглощение относится к переходу $A_{1g}-B_{3u}$, разрешенному в молекулах симметрии D_{2h} с поляризацией вдоль оси X (ось X перпендикулярна оси C_2, лежащей в плоскости молекулы). К переходу 0,0 отнесена полоса 35755 *см*$^{-1}$, прогрессии и комбинации построены на частотах 720, 1044 и 1058 *см*$^{-1}$. Определен ряд колебательных частот в основном и возбужденном состояниях молекулы, проведено сравнение их с данными по спектрам комб. рассеяния. О. Пахомова

10853. Анализ спектров поглощения паров 1,2,4,5-тетрахлорбензола в ближней ультрафиолетовой области. Мацубара, Анно (Analysis of the near ultraviolet absorption spectrum of 1,2,4,5-tetrachlorobenzene vapor. Matubara Ikuo, Anno Tosinobu), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 595—601 (англ.)

Получены спектры поглощения паров 1, 2, 4, 5-тетрахлорбензола в интервале т-р 50—100° в области 3040—2650А, где измерено ~150 полос и обнаружено также сплошное поглощение в области <2500А. Приведена таблица частот полос поглощения, приблизительная оценка интенсивностей и отнесение. К переходу (A_g-B_{3u}) 0,0 отнесена полоса 34149 *см*$^{-1}$. Частота полносимметрич. колебания равна 1173 *см*$^{-1}$, в основном (I) и 1134 *см*$^{-1}$ в возбужденном (II) состояниях (1160 *см*$^{-1}$ в спектре комб. расс.). Неполносимметрич. колебание 1686 *см*$^{-1}$ в I, 636 *см*$^{-1}$ в II, 684 *см*$^{-1}$ спектр. комб. расс.) разрешает запрещенный по симметрии переход с поляризацией по оси, проходящей в плоскости кольца через атомы Н. Определен ряд колебательных частот в основном состоянии. Совпадение одной из них с частотой спектра комб. расс., отвечающей неплоскому колебанию, допускает возможность выведения атомов хлора из плоскости кольца при возбуждении.
О. Пахомова

10854. Ультрафиолетовые спектры поглощения орто- и пара-толунитрилов в парах, в жидком и твердом состояниях. Сен (Ultraviolet absorption spectra of ortho- and para tolunitrile in vapour, liquid and solid states. Sen S. K.), Indian J. Phys., 1955, 29, № 12, 561—568 (англ.)

Исследованы спектры поглощения тонких пленок толщиной несколько μ *о*-и *п*-толунитрилов в жидком и твердом состояниях при —180°, а также паров этих соединений. Установлены следующие частоты чисто электронных переходов во всех агрегатных состояниях (пар, жидкость, кристалл): орто-35780, 35055, 34841 *см*$^{-1}$; пара- 36208, 35771, 35752 *см*$^{-1}$. Большой сдвиг полос при сжижении автор приписывает образованию ассоциаций молекул в жидком состоянии. Сильное смещение электронного перехода в спектре *о*-толунитрила после затвердевания объясняется большим дипольным моментом молекулы орто-изомера. В. Броуде

10855. Спектры поглощения гетероциклов. IV. Спектры поглощения селенофена в ультрафиолетовой области. Милацци, Паолони (Spettri di assorbimento di composti eterociclici. VI. Lo spettro di assorbimento ultravioletto del selenofene. Milazzo G., Paoloni L.), Rend. Ist. super. sanitá, 1954, **17**, № 9, 796—805 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

В области 2700—1900 А сфотографирован спектр поглощения паров селенофена в газообразном состоянии. Отмечены 3 зоны поглощения. Первая зона (2700—2200А) характеризуется наличием нескольких очень узких полос шириной не более 10 *см*$^{-1}$. Во второй имеется слабая полоса поглощения с максимумом при 2150 А. Третья простирается от 2100 до 1900 А и имеет структуру спектра, аналогичную структуре спектра ранее изученных гетероциклов. Полосы поглощения в этой зоне сравнительно узкие. Полосы второй и третьей систем относятся к двум различным возбужденным электронным уровням селенофена, из которых первый менее стабильный. Аналогичные полосы, относящиеся к двум различным возбужденным уровням, имеются в ранее исследованном спектре тиофена. Из этого следует, что в селенофене, как и в тиофене, реализуется электронная конфигурация, аналогичная электронной конфигурации ароматич. кольца: электронный секстет образуется за счет четырех электронов атомов С и двух электронов Se. Сообщение III. Gazz. chim. ital., 1948, **78**, 835
А. Мицкевич

10856. Цвет в системах олефин-серная кислота. Гонсалес-Видаль, Кон, Матсен (Color in olefin sulfuric acid systems. Gonzalez-Vidal J., Kohn E., Matsen F. A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 1, 181 (англ.)

Исследованы причины появления полосы поглощения ~3000А (ε ~3000) в разб. р-рах олефинов в H_2SO_4. Найдено, что появление этой полосы связано с окислением олефина в H_2SO_4, сопровождающимся выделением из р-ра сернистого газа, а не с образованием карбониевых ионов.
В. Алексанян

10857. Спектры поглощения и испускания ароматических кетонов. Шейбе, Дёрр, Детцер (Absorptions- und Emissionsspektren aromatischer Ketone. Scheibe Günter, Dörr Fritz, Detzer Hans), Sitzungsber. Math.-naturwiss. Kl. Bayerischen Akad. Wiss., München, 1954 (1955), 73—80 (нем.)

Сняты спектры поглощения и флоуресценции замороженных р-ров бензофенона (I) в различных р-рителях. Длинноволновая полоса поглощения кетогруппы >C=O обусловлена воз-

буждением электронов π-связи. В циклопентаноне максимум поглощения расположен у $\nu = 33460$ *см*$^{-1}$ ($\lg\varepsilon = 1,2$). Этот максимум при т-ре жидкого воздуха разрешается на колебательные полосы с $\nu = 1200$ *см*$^{-1}$ для возбужденного состояния. При сопряжении связи $C=O$ с другими π-электронами (напр., в I, бензальдегиде, ацетофеноне) эта полоса смещается к $\nu = 29\,000$ *см*$^{-1}$. В спектре люминесценции имеется аналогичная полоса, но с колебательными частотами $\nu = 1650$ *см*$^{-1}$, что соответствует основному электронному состоянию. Экстраполируя эксперим. данные для I в спирте, получают теплоту диссоциации $D \approx 44\,000$ *см*$^{-1}$ для основного состояния и $D' \approx 18\,000$ *см*$^{-1}$ для возбужденного. Разность $D - D' = 26\,000$ *см*$^{-1}$ хорошо согласуется с ожидаемой частотой перехода $0-0$ $\nu_{00} = 25\,650$ *см*$^{-1}$. Уменьшение колебательной частоты в возбужденном состоянии объясняется увеличением расстояния $C-O$ на $\sim 0,11$ А по сравнению с невозбужденным состоянием. При растворении I в полярных р-рителях (или содержащих группы-OH) колебательная структура исчезает, а в спектре испускания появляются колебания с $\nu = 800$ *см*$^{-1}$. Найденное экспериментально время жизни молекулы в возбужденном состоянии τ, равное 10^{-2} — 10^{-3} сек., значительно больше вычисленного $\tau \approx 10^{-5}$ — 10^{-6} сек., что объясняется сильным изменением конфигурации молекулы в возбужденном состоянии. Подробно обсуждается механизм возбуждения кетогруппы. Высказывается предположение, что электронное возбуждение связано с разрывом π-связи и образованием бирадикала, что объясняет устойчивость возбужденного состояния (переход синглет — триплет оптически запрещен). Е. Покровский

10858. Связь между конфигурацией и сопряжением в производных дифенила. III. Ультрафиолетовые спектры поглощения некоторых 2,2-мостиковых соединений с заместителями в мета-положении. Бевен, Холл, Лесли, Тернер, Берд **IV. Дипольные моменты 2,2′-дигалогено- и 2,2′- и 3 : 3′-динитродифенилов.** Литтлджон, Смит (The relation between configuration and conjugation in diphenyl derivatives. Part III. The ultra-violet absorption spectra of some 2 : 2′-bridged compounds with meta-substituents. Beaven G. H., Hall Muriel D., Lesslie Mary S., Turner E. E., Bird Gwendoline R.) IV. The dipole moments of the 2 : 2′-dihalogeno-and 2 : 2′-and 3 : 3′-dinitro-diphenyls. Littlejohn A. C., Smith J. W.), J. Chem. Soc., 1954, Jan., 131—137, July, 2552—2556 (англ.)

III. Исследованы УФ-спектры поглощения спирт. р-ров 2,7-дигидро-3′,2′′-диметокси-(3,4; 5,6)-дибензоксепина (I), 2,7-дигидро-3′,2′′,-диметокси-(3,4; 5,6)-дибензазепин-1-спиро-1′′′-пиперидинбромида (II), 9,10-дигидро-3,6-диметоксифенантрена(III),2,7-дигидро-3′,2′′-бисгидроксиметил-(3,4; 5,6)-дибензоксепина (IV), 2,2′ дитолила (V) и 5,5′-диметокси-2,2′-дитолила(VI). Спектр I, содержащий CH_3O-группы, в мета-положении, сходен со спектром ранее исследованного орто-соединения (J. Chem. Soc., 1952, 854). Наблюдается понижение интенсивности полосы в области 2600 А, по-видимому, вследствие сопряжения. Тот же эффект имеет место в спектре II, но в несколько большей степени. Понижение интенсивности полосы сопряжения объясняется мезомерным взаимодействием CH_3O-группы с бензольным кольцом, что уменьшает сопряжение по связи 1,1′. Наличие сопряжения, несмотря на неплоское строение молекулы, подтверждает ранее полученные данные по ортопроизводным. Спектр III обнаруживает сходство со спектром 9,10-дигидро-4,5-диметоксифенантрена. Это согласуется с предположением, что фенильные кольца находятся в одной плоскости, а CH_3O-группы в орто-соединении выведены из плоскости кольца. Смещение коротковолновой полосы алкилбензолов при ~ 2300 А в сторону длинных волн в спектрах V, VI объясняется резонансным взаимодействием фенильных колец по связи 1,1′. Хлоргидрат 3-метокси-*о*-толуидина (VII) превращают диазометодом в 2-йод-4-метокситолуол (VIII), выход 64%, т. кип. 107—108/3 *мм*. Йодированием 4-метокситолуола хлорйодом в CH_3COOH получают 3-йод-4-метокситолуол, выход 80%, т. пл. 30—31 (из сп.) и незначительное кол-во VIII. Последний нагревают с порошком Cu; полученный VI, выход 64%, окисляют кипящим р-ром $KMnO_4$ в 5,5′-диметоксидифеновую к-ту, выход 55%, т. пл. 228°, диметиловый эфир (IX), т.пл. 165—166° (из CH_3OH); IX кипятят 1 час с $LiAlH_4$ в эфирном р-ре, продукт разлагают 2 н. H_2SO_4 и выделяют 2,2′-диоксиметил-5,5′-диметоксидифенил (X), выход 92%, т. пл. 107—108° (из бзл.), который расплавляют в кипящей воде, добавляют равный объем 50%-ной H_2SO_4 и получают I, т. пл. 159—160° (из сп.). 9 *г* X добавляют при охлаждении к 54 *г* PBr_3, нагревают при 30° и получают 2,2′-дибромметил-5,5′-диметоксидифенил (XI), выход 92%, т. пл. 113—114° (из петр. эф.). 20 *г* XI в 0,4 *л* эфира приливают к теплому эфирному р-ру C_6H_5Li (из 1 *г* Li и 10 *г* C_6H_5Br) и получают III, выход 38%, т. пл. 80—81° (из петр. эф.), окисляющийся в спирт. р-ре на солнечном свету в 3,6′-диметоксифенантренхинон, т. пл. 235—236°. К 1 молю XI в C_6H_6 приливают 2,2 моля бензольного р-ра пиперидина, затем воду, добавляют KJ и отделяют йодид 2,7-дигидро-3′,2′′-диметокси-3,4; 5,6-дибензазепиний-1-спиро-1′′′-пиперидиния (XII), выход 94,5%, т. пл. 274—275° (из воды); водн. р-р XII встряхивают с AgBr и получают II, т. пл. 270—271(из сп.). Попытка разделения II на оптич. изомеры фракционной кристаллизацией (+)-камфорсульфоната или (+)-α-бромкамфор-*п*-сульфоната азепиния не увенчалась успехом. 3-йод-*п*-толуиловую к-ту окисляют (Abbes, Ber., 1893, 26, 2951) в йодтерефталевую к-ту, диметиловый эфир которой нагревают с Cu-порошком и извлекают о-хлорбензолом 2,2′, 5,5′-тетраметоксикарбонилдифенил, т. пл. 145—146°, вторичная т. пл. 160—161°, который восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире в 2,2′, 5,5-тетраоксиметилдифенил (XIII), выход 76%, т. пл. 202—203° (из сп.) нагреванием XIII (1 час, 100°) с избытком 2 н. H_2SO_4 получают IV, выход почти колич., т. пл. 192° (разл., из сп.), кислый дифталат, т. пл. 179—179,5 (из CH_3COOH). Сообщ. II см.РЖХим, 1954, 26710.

Д. Витковский, В. Алексанян

IV. Измерены дипольные моменты 2. 2′-дифтор-(XIV),-дихлор-(XV), -дибром- (XVI),-дийод-(XVII) и-динитро-(XVIII)дифенилов и 3-3′-динитродифенила(XIX) в бензоле при 25° в (*D*): XIV—1,88, XV—1,97, XVI—1,90, XVII—1,71, XVIII—5,10, XIX—4,17. Эти данные применены для вычисления угла между плоскостями колец. В расчете принимается, что первичные моменты замещающих групп и моменты, индуцированные в кольцах, которым они принадлежат, те же, что и в монозамещ. бензоле, имеется индуктивное влияние каждого из диполей на другое кольцо, каждый из диполей индуцирует момент в другом диполе. Первичные и наведенные моменты вычислены по ф-ле $\mu = \{\sqrt{3}\mu_{C_6H_5X} + (\mu_y - \sqrt{3}\mu_x)\cos^2\Phi/2\}$, где $\mu_{C_6H_5X}$ — момент соответствующего монопроизводного бензола, μ_x и μ_y — моменты, индуцируемые в центре каждого кольца соответственно параллельно и перпендикулярно диполю в другом кольце при копланарном расположении колец, Φ — угол между плоскостями колец. При учете указанных индуктивных влияний найдены значения Φ для XIV 74°, XV 75°, XVI 77°, XVII 69°, XVIII 176°, XIX 105° и 3,3′-дихлордифенила 97°. Из полученных данных следует, что полярные группы в 2, 2′-дизамещенных соединениях имеют небольшую тенденцию к *цис*-конфигурации, а в 3, 3′-ди-

замещенных—к *транс*-конфигурации. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 26710. А. Золотаревский

10859. Сопоставление электронных спектров некоторых нитро- и карбонилфенолов. Андерсен (A comparison of the electronic spectra of some nitro and carbonyl phenols. Andersen Lars), Suomen kem., 1956, 29, № 3, 94—96 (англ.)

На основании сопоставления полученных авторами результатов и литературных данных найдено, что сходство свойств электроноакцепторных нитро- и карбоксильной группы проявляется в сходстве спектров поглощения соответствующих соединений, в частности нитрофенолов и ароматич. оксиальдегидов, как в недиссоциированной, так и в диссоциированной форме. Как правило, λ(макс.) оксиальдегидов расположены при несколько более коротких волнах, чем нитрофенолов аналогичного строения. При диссоциации λ(макс.) смещаются в обоих случаях батохромно, длинноволновые λ(макс.) больше, чем коротковолновые. ε(макс.) коротковолновой полосы несколько уменьшаются, а длинноволновой сильно возрастают. Получены спектры производных гваякола: 2- и 4-нитро- 4,6-динитро- и 4-окси-5-метоксиизофталевого альдегида в кислом и щел. р-рах. Н. Спасокукоцкий

10860. Спектральное исследование N- и O-2,4-динитрофенильных соединений в ультрафиолетовой области. Использование спектральных данных для различия ДНФ-аминокислот и ДНФ-иминокислот в пептидах. Хёрман, Эндрес (UV-spektroskopische Untersuchungen an N- und O-2,4-Dinitrophenyl-Verbindungen. Ein Weg zur spektralanalytischen Unterscheidung von DNP-Aminosäuren und DNP-Iminosäuren in Peptiden. Hörmann Helmut, Endres Horst), Z. Naturforsch., 1955, 10b, № 3, 150—156 (нем.)

Исследованы спектры поглощения 2,4-динитроанилина (I), N-метил- и N-диметил-2,4-динитроанилинов (II, III), 2,4-динитрофенола (IV), 2,4-динитроанизола (V), *м*-динитробензола (VI) и динитрофенилпроизводных: пролина (VII), аланина, пролилглицилфенилаланина и глицилфенилаланилглутаминовой к-ты в CH_3COOH (VIII), уксусном эфире (IX) и в р-ре $NaHCO_3$ (X). Приведены кривые поглощения. Данные по положению полос поглощения и ε табулированы. Кривая поглощения I в VIII, IX и X имеет максимум при 257—259 *мμ*. При введении одной CH_3-группы в аминогруппу I наблюдалось появление сильной полосы при 345 *мμ* (в X при 362 *мμ*), при введении второй CH_3-группы оба максимума были видны лишь в VIII, в 2 других р-рителях максимум при 250 *мμ* исчезал. Полосу поглощения в области 250 *мμ* авторы относят к молекулам либо с внутримолекулярной водородной связью между NH_2 и NO_2, либо с межмолекулярной водородной связью (напр., в VIII). Внутримолекулярная водородная связь обеспечивает плоское строение и приводит к гипсохромному сдвигу. При невозможности образования водородной связи (III в IX и X) вследствие пространственных затруднений появляется полоса при 340—360 *мμ*. Наличие обоих максимумов в спектре II указывает на смесь двух конфигураций. Аналогичные закономерности, хотя и менее четко выраженные, отмечаются в спектрах IV и V. Отмечается интерес данного исследования для химии белка, так как принципиально возможно по спектрам динитрофенилпептидов различать концевые динитрофениламино- и иминокислоты. Для всех исследованных динитрофенилпропиловых соединений найдено отношение ε при 265 *мμ* к ε при 355 *мμ* или при 380—390 *мμ*, равное 0,25—0,26, в то время как для других динитрофениламинокислот и пептидов оно равно 0,53—0,63. О. Гайсинская

10861. УФ-спектры поглощения N-*п*-нитрофенилпирролов, производных 1,4-дикетонов. Фетизон, Фритель, Левизалль, Баранже (Speectre ultraviolet des N. p-nitrophénylpyrroles dérivés des dicétones 1.4. Fétizon Marcel, Fritel Hubert, Levisalles Jacques, Baranger Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 16, 2014—2015 (франц.)

Измерение УФ-спектров поглощения *п*-нитрофенилпирролов (I), получающихся при взаимодействии *п*-нитроанилина с 1,4-дикетонами (II) (РЖХим, 1955, 23607), может служить способом приблизительного определения строения исходных II, так как спектры I изменяются с введением заместителей так же, как УФ-спектры самих II. Получены спектры следующих I (в скобках указаны исходные II): 2,5-диметил (гександион-2,5); 2-метил-5-этил (гептандион-2,5); 2,5-диэтил (октандион 3,6); 2-метил-5-пропил, 309 (октадион-2,5); 2,3,5-триметил (3-метилгександион-2,5); 2,5-диметил-3-этил (3-этилгександион-2,5); 2,5-диметил-3-изопропил (3-изопропилгександион-2,5); 2-метил, 4,5-тетраметилен (2-ацетонилциклогексанон); 2-метил-4,5-пентаметилен (2-ацетонилциклогептанон); 2,5-диметил-3-,4-тетраметилен (1,2-диацетилциклогексан); I из 1,2-диацетил-Δ^4-циклогексена; I из 1,2-диацетил-4-метилциклогексана, I их 1,2-диацетил-4-метил-Δ^1-циклогексена; I из 1,2-диацетил-4,5-диметил-Δ^4-циклогексена. Н. Спасокукоцкий

10862. К изучению некоторых серусодержащих органических соединений. Сообщение IV. Поглощение в УФ-области некоторых амино, амино-нитро-, окси- и метоксинитродифенилсульфидов. Сообщение V. Поглощение в ультрафиолетовой области некоторых диарилсульфонов. Леандри, Манджини, Пассерини (Contributo alla conoscenza dei composti solforati organici. Nota IV. Assorbimento u v. di alcuni amino- e amino-nitro-, ossi -e metossi-nitrodifenil-solfuri. Nota V. Assorbimento u. v. e proprieta cromoforiche di alcuni diaril-solfoni. Leandri Giuseppe, Mangini Angelo, Passerini Riccardo), Gazz. chim. ital., 1954, 84, № 1, 47—72, 73—132 (итал.)

IV. Изучены УФ-спектры ряда производных дифенилсульфида (I) с заместителями OH, OCH_3, NX_2, NX_2 и CH_3, NX_2 и OCH_3 NX_2 и Br, NX_2 и NO_2, OH и NO_2, OCH_3 и NO_2. Спектры характеризуются наличием максимумов поглощения в трех областях: 210—250, 251—300 и более 300 *мμ*. Приведены кривые поглощения в кислой и щелочной средах. При заместителе NX_2 в параположении к S наблюдается широкая полоса при 256 *мμ* объединенной хромофорной системы I и анилина (II). При NH_2 в орто- или мета-спектр представляет собой наложение спектров I и II. То же имеет место в случае ацетиламинопроизводных. Обсуждается сопряжение колец и атома S с другими заместителями. А. Мицкевич

V. Получены УФ-спектры $C_6H_5SO_2C_6H_4X$ с X = H; *о*-CH_3; *м*-CH_3; *п*-CH_3, *о*-Cl, *м*-Cl; *п*-Cl; *м*-NH_2; *п*-NH_2; *п*-$NHCOCH_3$; *п*-$N(CH_3)_2$; *п*-Br; *п*-OH; $XC_6H_4SO_2C_6H_4X$ с X = *о*, *о'*-CH_3; *м*, *м'*-CH_3; *п*, *п'*-CH_3; *о*, *о'*-Cl; *м*, *м'*-Cl; *п*, *п'*-Cl; *м*, *м'*-J; *п*, *п'*-J; *м*, *м'*-NH_2; *м*, *м'*-$NHCOCH_3$; *п*, *п'*-NH_2; *п*, *п'*-$NHCOCH_3$; *п*, *п'*-OH; *о*, *п'*-OH; *о*-$O_2NC_6H_4$-$SO_2C_6H_4X$ с X = H; *о*-CH_3; *м*-CH_3; *п*-CH_3; *о*-Cl; *м*-Cl; *п*-Cl; *м*-$O_2NC_6H_4SO_2C_6H_4X$ с X = H; *п*-CH_3; *п*-$O_2NC_6H_4$-$SO_2C_6H_4X$ с X = H; *о*-CH_3; *м*-CH_3; *п*-CH_3; *о*-Cl; *м*-Cl; *п*-Cl; *м*-Br; *п*-Br; *м*-J; *п*-J; *п*-NO_2; *п*-NH_2; *о*, *п*-$(O_2N)_2C_6H_3$-$SO_2C_6H_4X$ с X = *п*-CH_3, *п*-Cl; α ($SO_2C_6H_4X$); β'NO_2 пиридина с X = H, *о*-CH_3; *м*-CH_3; *п*-CH_3; *о*-Cl; *м*-Cl; *п*-Cl; мезитилфенилсульфона: димезитилсульфона; 1,3-$(NO_2)_2$ — 4,6 $(SO_2C_6H_5)_2C_6H_2$. Рассматриваются возможности сопряжения в исследованных соединениях. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 7187. С. Самойлов

10863. Спектры поглощения 2-ацетиламино-1,3,4-тиодиазоло-5-сульфонамида в инфракрасной и ультрафиолетовой областях. Пала (Assorbimento nell'

ultravioletto e nell'infrarosso della 2-acetilamino-1,3, 4-tiodiazolo-5-solfonamide. Pala G.), Farmaco Ed. scient., 1956, **11**, № 4, 395—403 (итал.; рез. англ.)

Получены УФ- и ИК-спектры поглощения 2-ацетиламино-1,3, 4-тиодиазоло-5-сульфонамида (I). В УФ-спектре I в водн. р-ре наблюдается максимум при 265,5 *мμ*, а в щел. р-ре — при 241 *мμ* и 292 *мμ*. ИК-спектры I были получены в нуйоле для двух кристаллич. модификаций: игл (*а*) и плоских кристаллов (*б*). В модификации *а* к характеристич. частотам группы SO_2 отнесены полосы 1175 и 1366 $см^{-1}$, а к колебаниям группы NH_2 — полосы 3162 и 3279 $см^{-1}$, а в модификации *б* соответственно полосы 1167 и 1346 $см^{-1}$ и 3215 и 3313 $см^{-1}$. Е. Никитин

10864. **Основность и ультрафиолетовые спектры поглощения 2- и 3-моногалоидопиридинов. Браун, Мак-Даниэл** (The base strengths and ultraviolet Absorption spectra of the 2-and 3-monohalopyridines. Brown Herbert C., McDaniel Darl H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3752—3755 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения (в области 220—300 *мμ*) моногалоидпиридинов: 2-фтор-(I), 2-хлор-(II), 2-бром-(III), 2-йод-(IV), 3-фтор-(V), 3-хлор-(VI), 3-бром-(VII), 3-йод-(VIII) в кислом и щел. водн. р-рах. Спектральные данные использованы для определения конц-ии свободных и протонизированных пиридиновых оснований в р-рах в зависимости от pH. Из этих данных вычислены следующие величины pK_a при 25° по видоизмененному методу, описанному ранее (Hughes E. B. и др. J. Phys. Colloid Chem., 1949, 53, 410): пиридин 5,17 ± 0,02; I — 0,44 ± 0,08; II 0,72 ± ±0,03; III 0,90 ± 0,05; IV 1,82 ± 0,02; V 2,97 ± 0,05; VI 2,84 ± 0,03; VII 2,84 ± 0,03; VIII 3,25 ± 0,05. Уменьшение pK_a на 5,6 ед. по сравнению с пиридином для I связывается с большой величиной индуктивного эффекта атома F, расположенного близко от атома N. Более слабое уменьшение pK_a на 1,9—2,3 в 3-галоидпиридинах объясняется ослаблением индуктивного эффекта в связи с удалением галоида от атома N. Увеличение основности при переходе от I к II, III и IV интерпретируется как уменьшение индуктивного эффекта галоида с увеличением его атомного веса. Сопоставление спектральных данных для 3-галоидопиридинов (свободных и протонизированных форм) с литературными данными для 3-галоидонитробензолов при 250—300 *мμ* показывает одинаковое изменение поглощения в ряду F > Cl > Br > J. В 2-галоидпиридинах интенсивность спектральных полос падает в ряду J > Br > Cl > F подобно 4-галоиднитробензолам, в то время как для 2-галоиднитробензолов наблюдается обратная зависимость. Данные для 2-галоидпиридинов рассматриваются как подтверждение того, что спектральное поведение 2-галоиднитробензолов обусловлено стерич. препятствиями резонансному взаимодействию нитрогруппы с ядром. Приведены УФ-спектры всех соединений. Е. Переслени

10865. **Пространственные влияния и мезомерия. XIV. Основность дибензохинуклидина и ее отношение к основности и мезомерной энергии ароматических аминов. Крогт, Вепстер** (Steric effects on mesomerism. XIV. The basic strength of dibenzoquinuclidine and its bearing on the basic strength and the mesomeric energy of aromatic amines. Krogt S. M. H. van der, Wepster B. M.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 3, 161—167 (англ.)

Найдено, что основность дибензхинуклидина (I) на ~3 единицы pK_a ниже основности бензхинуклидина (II). Так как у I и II мезомерное взаимодействие между группой NH_2 и ароматич. ядром незначительно (ось симметрии орбиты неподеленной пары электронов азота лежит для II точно, а для I — почти в плоскости бензольного кольца), то наблюденное различие приписывается только индуктивному влиянию фенильной группы в ароматич. аминах (III). Тем самым подтвержден сделанный ранее вывод (Recueil trav. chim., 1952, 71, 1159, 1171) о том, что индуктивный эффект фенильной группы снижает основность III. Сняты УФ-спектры поглощения I в изооктане, спирте и соляной к-те. Приведены кривые поглощения. Отмечено отсутствие полос, характерных для III. Спектральная характеристика I свидетельствует о незначительности мезомерного эффекта. Сообщение XIII см. РЖХим, 1956, 46806. О. Гайсинская

10866. **Синтез и физико-химические свойства новых ароматических амидинов. Куна, Копак** (The synthesis and physical-chemical properties of new aromatic amidines. Kuna Martin, Kopac M. J.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1954, **58**, Art. 3, 261—292 (англ.)

Получены амидиновые производные халконов и ф-лаванонов (в скобках т-ры плавления в °C): 4-циано-2'-оксихалкона (I) (143—145); хлоргидрата 4-иминоэфир-2'-оксихалкона (210—213); хлоргидрата (245—255); пикрата и изотионата 4-гуанил-2'-оксихалкона (ф-лаванона) (II); 4-цианобензилиденфлуорена (148—149°); хлоргидрата 4-гуанилбензилиденфлуорена (III) (190); 4-цианобензилиден-2'-нитрофлуорена (230); 4-гуанилбензилиден-2'-нитрофлуорена(IV)(170); 4-циано-4'-бромхалкона (152—157); хлоргидрата 4-иминоэфир-4'-бромхалкона (240—243°); хлоргидрата (270—280) и пикрата (175—180); 4-гуанил-4'-бромхалкона (V); дихлоргидрата γ-кето-α-гуанил-α-(*п*-бензамидино)-γ (*о*-оксифенил)-пропана (VI) (250—255); дихлоргидрата (310—315), дилактата (200—205) и диизотионата (175—180°) 4,4'-дигуанилхалкона (VII); 4-циано-4'-аминохалкона (VIII) (153—154°); хлоргидрата (325—330°) и диизетионата 4-гуанил-4'-аминохалкона (IX); хлоргидрата 4-гуанил-2', 6'-диоксихалкона (флаванона) (X) (220, разл.); хлоргидрата 4-гуанилбензилиден-3'-метокси-4'-оксифенилацетона (XI) (250). Измерены УФ-спектры поглощения *о*-оксиацетофенона (XII), *п*-бромацетофенона (XIII), *п*-аминоацетофенона(XIV), резацетофенона, дезоксибензоина (XV), бензальацетофенона (халкона) (XVI), кверцетина (XVII), рутина (XVIII), стильбамидина (XIX), ацетамидина, фенамидина, пропамидина, пентамидина, изетионата и дихлоргидрата II, дихлоргидрата и лактата XI, дихлоргидрата, лактата и изетионата VII, дихлоргидрата и изетионата VI, X, IX. Измерены $E_{1/2}$ *п*-цианбензальдегида, ацетофенона, XIII, XII, *п*-цианацетофенона, XIV, бензальацетона, дибензила, XV, фенамидина, пропамидина, пентамидина, XVII, XVIII, XIX, *п*-цианобензилидена, флуорена, I, II и его изомерного флаванона, VIII, V, XI, VII, IX, VI, X, IV и *п*-сульфонамидбензамидина. Показано, что увеличение числа сопряженных двойных связей приводит к смещению поглощения в сторону длинных волн и к усилению интенсивности поглощения. Увеличение сопряжения в молекуле повышает ее устойчивость к восстановлению. Полярограммы снимались в 0,05 н. р-ре гидроокиси тетраэтиламмония в 50%-ном изопропиловом спирте. С. Майрановский

10867. **Окраска и химическое строение. Минэ** (色と構造. 三根隆雄), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, **14**, № 4, 23—27 (япон.)

Обзор. Библ. 13 назв.

10868. **Влияние растворителя на спектр люминесценции ароматических углеводородов при низких температурах. Шпольский Э. В., Климова Л. А.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 4 471—475

Исследованы спектры флуоресценции и фосфоресценции ароматич., полициклич. углеводородов ряда пирена при т-ре жидкого воздуха в замороженных р-рах в *н*-парафинах: 3,4, 6, 7-дибензпирена в *н*-гептане, 3,4-бензпирена в *н*-гептане и *н*-октане, коронена в *н*-гексане, *н*-гептане, *н*-октане, *н*-нонане, *н*-пентадекане и *н*-гексадекане. Спектры флуоресценции состоят из резких линий, как в атомных спектрах. Спектры коронена содержат, кроме ярких и резких полос, полосы, тоже резкие, но слабые, принадлежащие (РЖХим, 1955, 15746) 1,12-бензперилену. Линии спектров флуоресценции р-ров коронена образуют дублеты, относительные интенсивности компонент и $\Delta\nu$ явно зависят от р-рителя, причем заметны следующие особенности: 1) при переходе от гексана к гептану соотношение интенсивностей компонент меняется на обратное; 2) при переходе от легких к более тяжелым р-рителям $\Delta\nu$ уменьшается от 84 до 38 $см^{-1}$; в гексадекане структура исчезает и линии превращаются в диффузионные полосы. За исключением 3,4-бензпирена, замороженные р-ры исследовавшихся в-в обладают фосфоресценцией (для коронена $\Delta\tau$ 9 сек), спектр которой сдвинут относительно флуоресценции на 6000 $см^{-1}$ в сторону больших длин волн. В р-рах в *н*-парафинах полосы расщеплены; характер расщепления (число компонент, интенсивность) зависит от р-рителя. Авторы считают, что ароматич. углеводород, введенный в кристаллич. решетку р-рителя, распределяется молекулярно-дисперсно, а не в виде микрокристаллов, так как спектр кристалла диффузен и не обладает тонкой структурой. Отмечая, что наблюдаемые расщепления частично могут быть объяснены молекулярным штарк-эффектом в поле кристалла, авторы считают возможной причиной тонкой структуры спектров наложение колебаний решетки р-рителя. В. Еременко

10869. Спектры фосфоресценции некоторых ароматических кислот при температуре жидкого воздуха. Пятницкий Б. А., Докл. АН СССР, 1956, 109, № 3, 503—506

Получены при т-ре жидкого воздуха спектры фосфоресценции в видимой области спирт. р-ров бензойной (I), фталевой (II) и галловой (III) к-т. Приведены микрофотограммы спектров и таблица частот максимумов фосфоресценции. Частоты укладываются в ф-лу $\nu=\nu_0-n_1\nu'-n_2\nu''-n_3\nu'''-n_4\nu^{IV}$ (1), где n_1 n_2, n_3 — постоянные для каждого максимума, а ν_0, ν', ν'', ν''' и ν^{IV} имеют значения (в $см^{-1}$) для I 24685, 313, 608, 1187, 826; для II 21739, 313, 608, 1182, 992; для III 23283, 313, 608, 1187. Из ф-лы (1) образуются для каждого спектра сериальные ф-лы. Спектр фосфоресценции I в видимой области простирается от 4047 до 5431А и состоит из 8 полос; II от 4034 до 5837 А и состоит из 5 полос; III от 4276 до 6293А и состоит из 10 полос. Для I и III имеются одинаковые серии вида $\nu=\nu_1-n_1\nu'$, $\nu=\nu_1-n_2\nu''$. В. Еременко

10870. Влияние концентрации и растворителя на фосфоресценцию ароматических соединений при низкой температуре. Тепляков П. А., Пятницкий Б. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, 20, № 5, 520—523

При т-ре жидкого кислорода исследовалось затухание фосфоресценции и длительность метастабильного состояния к-т: бензойной (I), галловой (II), коричной (III), салициловой (IV), *n*-аминобензойной (V), антраниловой (VI), гидрокоричной (VII), бромбензойной (VIII), фталевой (IX), сульфобензойной (X), гидрохинона (XI) и резорцина (XII) в спирте, ацетоне, эфире, воде и CCl_4 в зависимости от конц-ии (от $5\cdot10^{-1}$ до $5\cdot10^{-4}$ *M*). Для I — VI, XI и XII во всех р-рителях при различных конц-иях и в кристаллич. состоянии наблюдается экспоненциальный закон затухания фосфоресценции. Для р-ров некоторых к-т установлены отклонения от экспоненциального закона. Для VII в спирте и VIII в спирте, ацетоне, воде и эфире закон затухания может быть представлен в виде двух экспонент. В случае р-ров III, IV и VII в спирте имеет место зависимость длительности метастабильного состояния от конц-ии. Длительность свечения остальных в-в во всех р-рителях остается постоянной во всем исследованном интервале конц-ий, т. е. отсутствует концентрационное тушение на метастабильном уровне. В. Клочков

10871. Электронные свойства ароматических углеводородов. I. Электропроводность. II. Перенос флуоресценции в твердых растворах. Нортроп, Симпсон (Electronic properties of aromatic hydrocarbons. I. Electrical conductivity. II. Fluorescence trancfer in solid solutions. Northrop D. C., Simpson O.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A234**, № 1196, 124—135, 136—149 (англ.)

I. Исследована электропроводность ряда чистых кристаллич. ароматич. углеводородов антрацена (I), нафтацена (II), пентацена (III), перилена (IV), пирена (V), хризена (VI) и антантрена (VII). Температурная зависимость электропроводности совпадает с характерной для полупроводников зависимостью: $\sigma=\sigma_0 \exp(-E/2kT)$. (Найдена σ ($ом^{-1}$ $см^{-1}$) при 30° (первая цифра); значение σ_0 (вторая цифра), энергия возбуждения носителей тока *E*, (*эв*) (третья цифра), энергия возбуждения триплетного состояния в изолированной молекуле $^3E_1$ из данных фосфоресценции (четвертая цифра) и по расчету (пятая цифра)): I $1\cdot10^{-18}$; $2\cdot10^{-2}$; 1,93; 1.82; 1,88; II $8\cdot10^{-15}$; $5\cdot10^{-1}$; 1,70;1,26; 1,34; III $3\cdot10^{-14}$;$1\cdot10^{-1}$;1,50;—1,00; IV $1\cdot10^{-16}$; 1; 1,95;—; 1,57; V $1\cdot10^{-18}$; 1. 2,02; 2,08, 2, 02; VI $2\cdot10^{-19}$; $4\cdot10^{-1}$; 2,20; 2,45; 2,38; VII $3\cdot10^{-18}$; $1\cdot10^{-4}$; 1,60;—; 1,32. Имеется явная корреляция между *E* и $^3E_1$: при этом $E>{}^3E_1$. Исследованы также р-ры малых кол-в II, III, IV и VII в I, V и VI. Электропроводность твердого р-ра больше, чем у чистого р-рителя. Кривая $\sigma(1/T)$ имеет точку излома: в сторону высоких т-р от нее идет прямая, характерная для р-рителя, в сторону низких т-р — прямая, характерная для растворенного в-ва. Положение точки излома зависит, а наклон низкотемпературной прямой не зависит от конц-ии растворенного в-ва. Последнее обстоятельство позволяет определить энергию возбуждения примеси ε в кристалле твердого р-ра. Значения ε близки к $^3E_1$ (см. выше) и не зависят от природы р-рителя (в пределах погрешностей эксперимента). Найдены следующие энергии токового возбуждения в I, в V и VI (в *эв*): II 1,23; 1,25; 1,26; III 0,95 1.03; 1,02; IV 1,58; 1.61; 1,57; VII 1,12; 1,16; 1,16. На основании рассмотрения первых возбужденных электронных состояний в кристаллах ароматич. углеводородов и предложен соответствующий механизм электропроводности.

II. Исследовалась флуоресценция твердых р-ров II, III, IV, VII, коронена (VIII), динафтопирена (IX), виолантрена (X), изовиолантрена (XI) и овалена (XII) в I и в V, при конц-иях 10^{-5} — 10^{-1}. Явление переноса энергии возбуждения от р-рителя к растворенному в-ву изучалось путем сравнения спектров флуоресценции чистого р-рителя и р-ра. Концентрационная зависимость тушения флуоресценции (подробно исследованная для р-ра VII в I) хорошо укладывается в простую теорию миграции экситона. Зависимость вероятности переноса возбуждения *T* от растворенного в-ва не определяется просто перекрыванием спектра излучения р-рителя со спектром поглощения растворенного в-ва, но зависит также от свойств симметрии возбужденных состояний р-рителя и растворенного в-ва. Измеренные значения коэфф. тушения *Q* и вероятности переноса энергии возбуждения *T* для различных растворенных в-в (последовательно: растворенное в-во; *Q* в I; *Q* в V; *T* в I; *T* в V. Первая цифра относится к конц-ии 10^{-4} *M*,

вторая — к конц-ии 10^{-3} *M*): II 4,0 и 54; 0,0 и 0,0; 0,52 и 0,96; — и —. III 7,3 и 41; 0,0 и 0.0; 0 04 и 0,07; —и—. IV 2.3 и 19; 1,6 и 12; 0,44 и 0,63; 0,55 и 0,62. VII 1,2 и 12; 3,6 и 17; 0,81 и 1,00; 0,16 и 0,24. VIII— и 1,0; 0,42 и 3,5; —и 0,15; 0,60 и 0,56. IX 4,5 и 37; 2,2 и 8.7; 0,40 и 0,33; 0,07 и 0,05. X 4,2 и 34; 1,2 и 12; 0,29 и 0,16; 0.22 и 0,11. XI 11,0 и 31; 1,9 и 11; 0 12 и 0,09; 0,12 и 0,15. XII 2,8 и 34; 0,72 и 5,7; 0,91 и 0,43; 0,44 и 0,33. Т. Ребане

10872. Люминесценция и поглощение растворов солей олова. Белый М. У., Гудыменко К. Ф., Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, **20**, № 5, 579—582

Исследованы люминесценция и поглощение р-ров солей олова в зависимости от конц-ии Sn^{2+} и к-ты (HCl, H_2SO_4). Спектр люминесценции р-ров солей олова в HCl различной конц-ии состоит из двух полос с λ(макс.)=470 и 495 *mμ*, в H_2SO_4 с λ(макс)=550 и 615 *mμ*. Р-ры $SnSO_4$ в конц. H_2SO_4 обладают яркой люминесценцией, сохраняя ее на воздухе и при длительном облучении. Р-ры же в разб. H_2SO_4 сохраняют способность к свечению только в закрытой кювете, окисляясь на воздухе до $Sn(SO_4)_2$ тем быстрее, чем меньше конц-ия H_2SO_4. Быстро окисляются на воздухе и р-ры солей двухвалентного олова в HCl до четырехвалентного. Если р-р в HCl поместить в герметич. кювету, то люминесценция сохраняется долго. Авторы считают, что люминесценцию солей олова обусловливает двухвалентный катион олова, возбужденное состояние которого триплетное (^3P). Предполагается, что люминесценция р-ров солей двухвалентного олова связана с наличием двух внешних *s*-электронов. В. Клочков

10873. Силовые постоянные нормальных колебаний и распределение потенциальной энергии в формальдегиде и его дейтеропроизводных. Миядзава (ホルムアルデヒドとその重水素化合物の力の定數, 振動型,およびポテンシアルエネルギー分布. 宮澤辰雄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 10, 1132—1135 (япон.)

Из нормальных колебаний HCHO и DCDO в плоскости молекулы с полем Юри — Бредли найден наиболее вероятный ряд из 6 силовых постоянных и вычислены частоты 15 нормальных плоских колебаний HCHO, DCDO и HCDO. Результаты согласуются с опытом. Для каждой частоты HCHO и DCDO вычислены формы колебаний и распределение потенциальной энергии между различными внутренними координатами. Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 8, 5405. М. Киво

10874. Инфракрасные спектры ароматических соединений. I. Неплоские деформационные колебания СН в области 625—900 *см*$^{-1}$. Маргошес, Фассел (The infrared spectra of aromatic compounds. I. The out-of-plane C—H bending vibrations in the region 625—900 cm^{-1}. Margoshes M., Fassel V. A.), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 1, 14—24 (англ.)

Изучается влияние природы заместителей у бензольного кольца на положение характеристич. частоты в области 625—900 *см*$^{-1}$, относимой авторами к неплоским колебаниям CH. Сняты ИК-спектры C_6H_5X с X = D, Li, F, Na, Cl, Br, J, CH_3, CH_2OH, C_2H_5, CHO, CN, $C(CH_3)_3$, CH_2Cl, $CONH_2$, COCl, CCl_3, COOH, $COOC_2H_5$, COONa, $COCH_3$, NH_3^+, $N(CH_3)_2$, NH_2, NO_2, $COOCH_3$, OH, OCH_3, SO_3^-, SO_2Cl; $(C_6H_5)_2Y$ с Y = Be, O, S Se, Hg; $(C_6H_5)_3Z$, с Z = N, P, As, Sb, Bi, CH; $(C_6H_5)_4R$ с R = C, Si, Ge, Sn, Pb; $(C_6H_5)_2NN(C_6H_5)_2$, $C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5$, а также ряда дизамещенных бензола. Установлено, что в соединениях типа $(C_6H_5)_nX$, (X— замещающий атом, *n* — его валентность) характеристич. частота, расположенная в области 725—775 *см*$^{-1}$, линейно понижается с увеличением приведенной массы двухатомной группы X — C до предельного значения ~725 *см*$^{-1}$ для самых тяжелых X. У других монозамещенных частота в этой области существенно зависит от природы заместителя, что иллюстрируется таблицами. Для *n*-дизамещенных соответствующие частоты расположены в области 800—860 *см*$^{-1}$ и их значения приблизительно линейно зависят от суммы величин смещений, вызываемых каждым заместителем отдельно в монозамещенном кольце. Аналогичная зависимость наблюдается и для *м*-дизамещенных (частоты 750—810, 850—900 *см*$^{-1}$). Для *о*-дизамещенных (частоты 730—770 *см*$^{-1}$) наблюдается значительно больший разброс точек, вызванный, вероятно, стерич. препятствиями. Для некоторых *n*-дизамещенных обнаружены дополнительные полосы в области 13 μ. Ю. Егоров

10875. Инфракрасные спектры формамида и дейтерированного формамида. Миядзава (ホルムアミドおよびその重水素化物の赤外線吸收. 宮澤辰雄), 日本化學雜誌 Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 7, 821—824 (япон.)

Измерены ИК-спектры жидкого и кристаллич. формамида. Исследовано также изменение спектра при замещении H на D. Наблюдаемые частоты отнесены к нормальным колебаниям. Правильность отнесения подтверждается правилом произведений. Зависимость частоты ИК-поглощения от состояния агрегации объясняется изменением в условиях образования водородной связи и изменением долей участия полярных резонансных структур.
Chem. Abstr, 1956, **50**, № 8, 5407 М. Киво

10876. Электронная структура дитиокарбаматов и ксантатов. Чатт, Данкансон, Венанци (Electronic structures of dithiocarbamates and xanthates. Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M.), Nature, 1956, **177**, № 4518, 1042 — 1043 (англ.)

Различные производные N, N-диалкилдитиокарбаминовых к-т (I), в частности $Na(CH_3)_2NCS_2$, $Co[(C_2H_5)_2NCS_2]_3$, $(CH_3)_2NCS_2CH_3$ и $[(CH_3)_2NCS_2]_2$, имеют сильную полосу поглощения в области 1500 *см*$^{-1}$, которую авторы приписывают двойной связи N = C.

M⋯S̄—C(—S̄⋯M)=N⁺R₂ *а*; M←S=C(—S̄⋯M)—NR₂ *б*; M⋯S̄—C(=S→M)—NR₂ *в*

В соответствии с этим предположением несимметричные производные I и сходные с ними по электронной структуре несимметричные N-алкилдитиокарбаматы имеют высокие дипольные моменты (μ). Так, значения μ $As(R_2NCS_2)_3$ и R_2NCS_2R равны соответственно 4,4—5,0 и 3,0 *D*. Значения ν_{C-N} и μ соответствуют, по мнению авторов, наложению структур *а*, *б*, *в* примерно в одинаковой степени. Показав на примере ряда N,N-диалкилдитиокарбаматов меди, что частота связи C = N почти не зависит от алкильных групп, авторы отвергают ранее высказанное предположение об уменьшении относительного веса структуры *а* по мере усложнения R (РЖХим, 1956, 13493). Значения μ несимметричных ксантатов (II) ($As(ROCS_2)_3$ и $ROCS_2R$) меньше 2 *D*. Спектр поглощения $Ni(C_2H_5OCS_2)_2$ имеет полосу поглощения не в области, характерной для двойной связи, а при 1265 *см*$^{-1}$. На этом основании авторы приписывают структуре $-\bar{S}_2-C{=}\overset{+}{O}R$ небольшой относительный вес. Это отличие II от I авторы объясняют тем, что тенденция группы —OR— к мезомерной отдаче электронов выражена слабее, чем у групп —NR_2. Той же причиной авторы объясняют большую прочность комплексов II, чем I. Н. Полянский

10877. Спектры комбинационного рассеяния замороженных растворов сероуглерода в алифатических растворителях. Кастха (Raman spectra of frozen solutions of carbon disulphide in aliphatic solvents. Kastha G. S.), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 10, 474—478 (англ.)

Получены при —180° спектры комб. расс. замороженных р-ров CS_2 в алифатич. р-рителях (в скобках CS_2 в %): в метилциклогексане (I) (62,3; 52,4 и 45,2), метаноле (34,6 и 24,1) в CCl_4 (20,8). Для всех р-ров при —180°, за исключением р-ра в I с 45,2% CS_2, наблюдались 2 новые линии с частотами 70 и 81 *см*$^{-1}$; при конц-ии $\leqslant$ 45,2% CS_2 в I эти линии исчезали. Было установлено, что эти линии не связаны с колебаниями кристаллич. решетки CS_2, хотя и наблюдаются в спектре комб. расс. чистого CS_2. Молекулы CS_2 при конц-ии $>$ 45,2% в I находятся в виде димеров или небольшого количества молекул с бóльшей степенью полимеризации. Такая же структура предполагается и для жидкого CS_2.

Е. Покровский

10878. Алициклические соединения с четвертичным углеродом. II. «Пульсационная» частота в спектрах комбинационного рассеяния метилпроизводных циклогексана. Шюрдоглу, Духард, Макесть о (Composés alicycliques à carbone quaternaire. II. Fréquence Raman de «pulsation» chez les dérivés méthylés du cyclohexane. Chiurdoglu G., Doehaerd T., Maquestiau A.), Bull. Soc. chim. belges, 1954, **63**, № 11—12, 470—485 (франц.)

Получены спектры комб. расс. и исследовано положение полносимметричной (пульсационной) частоты производных циклогексана: 1,1-диметил-, 1, 1, 2-триметил-, 1, 1, 3-триметил-, 1, 1, 4-триметил-, тетраметилциклогексан-*цис*-1, 1, 3, 5-, *транс*-1,1, 3,5-, 1, 1, 3, 4-, 1, 1, 3, 3-, 1, 1, 4, 4-, 1, 1, 3, 3, 5-пентаметил-, 1, 1,2, 4, 4. 6-гексаметил-, 1, 1, 3-триметил-3-этил, 1, 1, 3-триметил-3-пропил-, 1- 1, 3-триметил-3-изопропилциклогексанов. Сопоставление положения интенсивных линий в области 600—800 *см*$^{-1}$, относимых авторами к «пульсационным» колебаниям, позволило установить, что решающее значение в изменении положения частоты играет не изменение (увеличение) массы заместителей, а изменение первоначальной симметрии циклогексанового кольца, при этом понижение симметрии или присоединение группы CH_3 в положении, препятствующем осуществлению нормального пульсационного колебания, приводит к понижению рассматриваемой частоты. Напр., переход от циклогексана к метилциклогексану сопровождается понижением частоты с 802 до 769,5 *см*$^{-1}$, однако у 1,4-диметилпроизводных симметричная частота почти не изменена (760 *см*$^{-1}$), у *цис*-1,3- 771 *см*$^{-1}$, у *транс*-1,3 - 752 *см*$^{-1}$, но у мало симметричных 1,2-производных она значительно ниже *транс*- 749, *цис*-730 *см*$^{-1}$. Для *гем*-1,1-производных характерно положение 705 *см*$^{-1}$, не зависящее от других заместителей в пара-положении, и удлинения боковой цепочки. Включение группы CH_3 в мета-положение несколько повышает симметрию и частоту (726 *см*$^{-1}$), а в орто-положении — понижает частоту (678 *см*$^{-1}$). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 837)

Ю. Егоров.

10879. Спектральные исследования в области длин волн около 1 *мм*. II. Вращательный спектр HCN и H_2S. Генцель, Экхардт. III. Измерение дисперсии LiF. Генцель, Клир. IV. Вакуумный спектрометр. Вращательные спектры H_2S и NH_3. Генцель (Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge. II. Die Rotationsspektren von HCN und H_2S. Genzel Ludwig, Eckhardt Wilfried. III. Dispersionsmessungen am LiF. Genzel Ludwig, Klier Manfred. IV. Vakuumspektrometer. H_2S- und NH_3-Rotationsspektren. Genzel Ludwig), Z. Phys., 1954, **139**, № 5, 592—598, 1956, **144**, № 1—3, 25—30, № 4, 311—322 (нем.)

II. На ранее описанной установке с диффракционной решеткой (сообщение I, РЖХим, 1957, 8642) исследован вращательный спектр поглощения HCN в области 250—700 μ и H_2S в области 300—1300 μ.

III. Методом измерения пропускания (Cartwright C. H., Czerny M., Z. Phys., 1933, **85**, 269; 1934, **90**, 457) определены показатель преломления *n* и коэфф. поглощения *k* тонких (145 μ — 4,1 *мм*) пластинок LiF в спектральной области 70—1200 μ, т. е. при длинах волн, значительно превышающих область собственных колебаний решетки LiF; *n* имеет постоянное значение 3,07±0,03 равное его статич. величине. На кривой $k = f(\lambda)$ наблюдаются два новых побочных максимума при ∼110 и ∼900 μ.

IV. Описан вакуумный ИК-спектрометр, где исключено влияние поглощения парами воды, что достигается установлением вакуума порядка 0,1—0,01 торр. с дополнительным высушиванием остаточного воздуха при помощи P_2O_5. Показано, что в области до 1000 μ Hg-лампа высокого давления имеет непрерывный спектр испускания. На описанной установке исследованы вращательные спектры H_2S и NH_3. Получены следующие значения вращательных констант (в *см*$^{-1}$): H_2S 10,340 (*A*), 9,034 (*B*), 4,725 (*C*); NH_3 9,940 (*B*). Найдено, что величина расщепления $\Delta\nu_{(инв.)}$ инверсионного дублета в спектре NH_3 зависит от давления по ур-нию $\Delta\nu_{(инв.)} = 1{,}38\,(1-0{,}2\,p^2)$, где *p* — давление в *атм*.

В. Алексанян

10880. Связь спина электрона в многоатомных молекулах. Гендерсон (Electron spin coupling in polyatomic molecules. Henderson R. S.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 723—729 (англ.)

Разработана теория тонкой структуры (ТС) вращательных уровней многоатомной молекулы с $S \neq 0$. ТС возникает вследствие взаимодействия магнитного поля, обусловленного вращением, орбитальным моментом и спином электронов. Принято, что спин ядер $I = 0$. Магнитное поле, связанное с вращением ядер, выражается как линейная комбинация компонент вращательного магнитного момента $\mathbf{R} = \mathbf{N} - \mathbf{L}$. Гамильтониан имеет вид $H = (N_x - L_x)^2/2A + (N_y - L_y)^2/2B + (N_z - L_z)^2/2C + A'(\mathbf{LS}) + (a'N_x + b'N_y + c'N_z)\mathbf{S} = H_0 + H_0' + H_1 + H_2 + H_3$, где H_0 — обычный гамильтониан асимметричного волчка, содержащий члены типа $N_x^2/2A$; H_0' содержит члены типа $L_x^2/2A$; H_1 учитывает вращательное возмущение электронного движения — члены типа $(N_xL_x + L_xN_x)/2A$; H_2 и H_3 содержат взаимодействие **LS** и **NS** соответственно. Так как в многоатомной молекуле элементы *L* диагональные по *n* (совокупность электронных и колебательных квантовых чисел), можно считать равными нулю, поправку 1-го порядка к невозмущенному гамильтониану H_0 дает лишь H_3. Для определения поправок 2-го приближения применено преобразование Ван-Флека, в результате которого $H = H_0 + H_3 + C_1 + C_2 + \ldots$, где C_1 — «дипольная», а C_2 — «псевдоквадрупольная» поправки. При вычислении «дипольной» и «псевдоквадрупольной» поправок автор переходит от представления (*nNKMS*) к представлению (*nNKJS*) и применяет преобразование Ванга (Wang S. C., Phys. Rev., 1929, **34**, 243) для перехода к представлению асимметричного волчка. «Дипольный» член пропорционален $h^2\,[J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)]/4N(N+1)$, «псевдоквадрупольный» пропорционален $(2A'h)^2\,[{}^3/_8\,C(C+1) - {}^1/_2\,N(N+1)\,S(S+1)]\,/\,N(N+1)(2N-1)(2N+3)$, где $C = [J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)]$. Оба члена содержат $W(K)$ и $T(K', K)$ (*T* — матрица преобразования Ванга). Полученные ф-лы сравниваются с экспериментально наблюдаемой тонкой структурой спектра ClO_2

в диапазоне 4000—4700 А (Coon J. B., J. Chem. Phys., 1946, 14, 665). В этом случае $S = {}^1/_2$ и «псевдоквадрупольная» поправка исчезает. Дипольный член с учетом переходов $\Delta J = 0$ дает дублет с расщеплением $\Delta\nu$, пропорциональным K^2/N, что при больших K и N и малом $N - K$ совпадает с эмпирич. ф-лой $\Delta\nu \sim (2K - N)$.
Т. Бирштейн

10881. **Димеризация в твердых галогенидах элементов подгруппы IIIB. I. Спектр ядерного квадрупольного резонанса $AlBr_3$.** **Барнс, Сигел** (Dimerization of solid group IIIB trihalides. I. Bromine nuclear quadrupole resonance spectrum of $AlBr_3$. Barnes R. G., Segel S. L.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 180 (англ.)

Изучен спектр квадрупольного резонанса ядер Br в безводном $AlBr_3$. При т-ре жидкого азота наблюдены 6 линий, обусловленных Br^{81} и B^{79}. Две близкие по частоте линии каждого изотопа обусловлены внешними атомами Br димерной молекулы, связанными с одним атомом Al; третья линия — внутренним мостиковым атомом Br. Благодаря связи с двумя атомами Al уменьшается градиент электрич. поля электронов на ядре Br, поэтому частота третьей линии ниже. Авторы предлагают следующие резонансные структуры Al_2Br_6

```
   X̄    X     X̄
     + /   ++
     M     M        (a),
    /       \
   X    X̄    X

X   X̄   X̄         X   X̄(+)    X̄
++  ++               \ /   \
M   M     (b),        M     M    (c).
 \                     \+ /   \
X̄   X̄   X          X̄   X(+)    X
```

В этих структурах ионный характер внешних связей Al — Br составляет соответственно $^5/_9$, $^5/_7$, $^1/_2$. Так что истинный ионный характер равен $\beta = 5a/9 + 5b/7 + c/2$, а отношение градиентов поля у мостиковых и немостиковых связей $11a/36 + 3b/14 + 5c/4$; при $\beta = 65\%$ (из электроотрицательностей) найдены относительные веса структур: $a \approx 26\%$, $b \approx 71\%$, $c \approx 3\%$.
К. Валиев

10882. **Смещение магнитного резонансного поля ядер Si^{29} в различных материалах.** **Холзман, Лаутербер, Андерсон, Кот** (Nuclear magnetic resonance field shifts of Si^{29} in various materials. Holzman G. R., Lauterbur P. C., Anderson John H., Koth W.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 172—173 (англ.)

При комнатной т-ре и на частоте 8 *Мгц* определена величина смещения резонансного поля ядер Si^{29} кремнезема, кристобалита, синтетич. кварца, натурального кварца, $[(CH_3)_3SiO]_4Si$, различных многокомпонентных стекол, силиконовой смолы, р-ра силиката Na, $(C_2H_5O)_4Si$, SiC (черный), $C_6H_5SiH_3$, $(C_2H_5O)_3SiCH_3$, $C_6H_5Si(CH_3)H_2$, $(CH_3SiHO)_4$, $(C_6H_5)_2SiH_2$, $[C_6H_5Si(CH_3)O]_4$, $[(CH_3)_2SiO]_x$-*DC*200, SiC (зеленый), $[(CH_3)_2SiO]_4$, $C_6H_5Si(CH_3)_3$, $(CH_3)_3SiCH_2NH_2$, $(CH_3)_4Si$, $[(CH_3)_3Si]_2CH_2$, $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2CH_3$, $(CH_3)_3SiCH_2Cl$, $[(CH_3)_3Si]_2O$, $[(CH_3)_3Si]_2NH$, $[(CH_3)_3SiOC_2H_5$, $[(CH_3)_3SiO]_4Si$, $(CH_3)_3SiJ$, $[(CH_3)_3SiO]_3PO$, $(CH_3)_3SiBr$, $(CH_3)_3SiF$. Смещение $\sigma = (H_s - H_R)\cdot 10^6/H_R$ (H_s, H_R — резонансные значения поля для изучаемого и эталонного в-ва) изменяется от 92 (для кремнезема) до —48 (для $(CH_3)_3\cdot SiF$). В качестве эталона был выбран $[(CH_3)_2SiO]_x$ с вязкостью 100 *спуаз*. Смещение не удалось измерить в в-вах, где ион Si непосредственно связан с атомами N, Cl, Br, J, так как линии очень широкие и слабые.
К. Валиев

10883. **Свободная магнитная индукция в ядерном квадрупольном резонансе.** **Блом, Хан, Херцог** (Free magnetic induction in nuclear quadrupole resonance. Bloom M., Hahn E. L., Herzog B.), Phys. Rev., 1955, 97, № 6, 1699—1709 (англ.)

Метод спиновых эхо (свободная магнитная индукция) в опытах по ядерному магнитному резонансу (ЯМР) является наиболее чувствительным. Поэтому желательно использовать этот метод в ядерном квадрупольном резонансе (ЯКР). Однако возможность применения метода в ЯКР не очевидна. В опытах по ЯМР сигнал индукции возникает в катушке, перпендикулярной к оси квантования спина (внешнее магнитное поле). Он обязан прецессии магнитного момента, возникающего под действием радиочастотного импульса: импульс поворачивает результирующий момент от оси квантования. Но в случае ЯКР без магнитного поля равные по величине, но различные по знаку проекции спина имеют одинаковую энергию, и поэтому намагничение кристалла равно нулю. Авторы показали, что под действием радиочастотного импульса и в ЯКР появляется результирующий магнитный момент. Он прецессирует в плоскости, перпендикулярной к оси симметрии тензора квадрупольного взаимодействия кристалла. Величина момента зависит от напряженности и длительности импульса. Прецессирующий момент индуцирует сигнал в приемной катушке. Следовательно, метод свободной магнитной индукции применим и в ЯКР. Этот результат получен квантовомеханич. решением задачи для ядерного спина 3/2. Путем усреднения показано, что средний момент в плоскости приемной катушки отличен от нуля и в порошках. Эта же задача решена для случая, когда имеется слабое магнитное поле. Ожидаемая из теории форма сигналов сравнивается с сигналами, полученными на ядрах Cl в кристалле $NaClO_3$.
К. Валиев

10884. **Определение времени поперечной релаксации ядерных магнитных моментов.** **Гвоздовер С. Д., Померанцев Н. М., Полякова А. Л.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 28, № 5, 584—588

Теоретически устанавливается зависимость между величиной $\alpha = (2/aT_2^2)^{1/2}$, содержащей время поперечной релаксации ядер T_2, и отношением Z амплитуд первого и второго экстремумов сигнала дисперсии, возникающих при неадиабатич. прохождении магнитного поля через резонанс; здесь a — величина, пропорциональная скорости модуляции магнитного поля. Зависимость α от Z дана в виде таблицы и графика. Изложенным методом определено время T_2 для спинов ядер F^{19} в соединении $BF_3\cdot 2H_2O$: $T_2 = 0{,}9\cdot 10^{-3}$ сек.
К. Валиев

10885. **Парамагнитный резонанс в угле. Поверхностные эффекты.** **Иберсфельд, Эрб** (Résonance paramagnétique dans les charbons. Effets de surface. Uebersfeld J., Erb E.), J. phys. et radium, 1956, 17, № 5, 452—453 (франц.)

Методом парамагнитного резонанса изучена конц-ия γ свободных радикалов в угле (число радикалов в 1 *г* в-ва) в зависимости от радиуса частиц угля r. Уголь получен обжигом сахарозы при 600° в атмосфере азота. Измерения проведены в воздухе и в вакууме (1 *мм* рт. ст.). В обоих случаях конц-ия убывает с ростом r. Авторы объясняют этот результат с помощью следующей модели. В частице сферич. формы радиуса r выделяется «сердцевина» радиуса $r - h$, не подверженная влиянию атмосферы (кислорода); здесь конц-ия радикалов c. Конц-ия радикалов в поверхностном слое уменьшается с увеличением давления кислорода в атмосфере. Тогда средняя конц-ия равна: $n = \gamma + (c - \gamma)(1 - h/r)^3 \approx c + (\gamma - c)\,3h/r$, если $h \ll r$; эта ф-ла объясняет результаты данных опытов. Из эксперим. кривых видно, что

$\gamma - c > 0$, т. е. конц-ия радикалов больше в поверхностном слое, чем в сердцевине. Для c получена величина порядка 10^{19} радикалов/гр.; оценивается порядок величины h: $h \geqslant 0{,}05$ μ. К. Валиев

10886. Влияние температуры на электронный парамагнитный резонанс углей. Иберсфельд, Эрб (Effets de température dans la résonance paramagnétique électronique des charbons. Uebersfeld Jean, Erb Edmond), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 26, 3050—3051 (франц.)

Ранее было обнаружено, что увеличение давления кислорода (или воздуха), в атмосфере которого находится уголь, уменьшало интенсивность сигнала парамагнитного резонанса, обусловленного свободными радикалами, присутствующими в угле. Авторы изучали ход этого процесса во времени. Колич. характеристиками служили времена t и t' (t — время, за которое амплитуда сигнала в угле, находившемся в воздухе при 760 *мм* рт. ст., после понижения давления до 0,5 *мм* рт. ст., увеличится до половины значения, соответствующего стационарному состоянию при 0,5 *мм* рт. ст.; t' — время, за которое амплитуда примет вышеупомянутое значение при обратном процессе). Опыты производились при трех т-рах; результаты измерений: 300°K $t = 2$ мин., $t' < 1$ сек.; 200°K $t = 1$ час, $t' = 2$ мин.; 78°K t и t' велики. При уменьшении размеров угольных зерен t и t' уменьшались. Результаты опытов говорят в пользу предположения о том, что изменение интенсивности сигнала вызвано р-цией между свободными радикалами и кислородом, которая не вполне обратима; предположение о том, что кислород влияет лишь на релаксационные процессы, мало правдоподобно. Л. Шекун

10887. Магнетохимическое исследование диантрахинона и его термохромия в твердом состоянии. Мацунага (Magnetochemical study of dianthraquinone and its thermochromism in the solid state. Matsunaga Yoshio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 5, 582—586 (англ.)

Измерены молярные восприимчивости (МВ) ($\times 10^6$) антрацена 130, диантрила (I) 250 (254), антрона (II) 118, диантрона (III) 229 (230), антрахинона 114, диантрахинона (IV) 220 (226), диантранола (V) 262 (266) и V + $2C_5H_5N$ 361 (363). В скобках приведены значения, вычисленные по аддитивной схеме Паскаля без учета сопряжения. Наблюдаемые пониженные опытные значения МВ для I и V указывают, что нарушение сопряжения из-за стерич. препятствий— не полное. В IV кольца соединены двойной связью, и вычисленная для IV МВ, как у диантрахинодиметана, должна быть нижним пределом (Berthier Cr., и др., J. phys. et radium, 1951, 12, 717). Но это противоречит опыту, что приводит к другой модели, в которой π-электроны делятся на 3 части: изолированная центральная этиленовая связь и 2 идентичные сопряженные системы. Если последние заменят сопряженную систему II, то для такой модели МВ равны 219. Если далее предположить, что группа C=O также полностью локализована, то МВ равны 212. Поэтому автор заключает, что отклонения на несколько градусов от плоской конфигурации вряд ли влияют на делокализацию π-электронов. Исследована термохромия IV в твердом состоянии. Переход от желтого цвета к зеленому при нагревании сопровождался уменьшением МВ и изменением рентгенограммы. Эти изменения происходят постепенно при повышении т-ры. Автор приходит к выводу, что специфич. изменение, имеющее место при так называемой термохромии, есть необратимая хим. р-ция, а значительное уменьшение диамагнетизма предполагает наличие парамагнитного состояния. Е. Шусторович

10888. Исследование гетероциклических N-окисей. Дипольные моменты и химические особенности N-окисей некоторых гетероциклических соединений. Пушкарева З. В., Варюхина Л. В., Кокошко З. Ю., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 6, 1098—1101

Гетеродинным методом в C_6H_6 при 25° измерены дипольные моменты (D): N-окиси пиридина (I) 4,23, N-окиси хинолина (II) 4,00, N-окиси акридина (III), 4,08, N-окиси хиноксалина (IV) 2,53, N-окиси феназина (V) 1,76, NN-диокиси хиноксалина (VI) 2,27, NN-диокиси феназина (VII) (с т. пл. 189—191°) 2,20, VII (ст. пл. 202—203°) 1,40, N-окиси 9-хлоракридина (VIII) 2,62, N-окиси 2-метокси-9-хлоракридина (IX) 3,38, N-окиси 3-нитро-9-хлоракридина (X) 6,08, N-окиси 2-метокси-6,9-дихлоракридина (XI) 5,51. Дипольные моменты (μ) гетероциклич. N-окисей во всех случаях больше μ неокисленных оснований. Значение μ III показывает, что направление связи N—O составляет некоторый угол с линией, проходящей через C_9 и N, что может быть обусловлено взаимодействием кислородного атома с фениленовыми кольцами акридиновой молекулы. Моменты V и VIII характеризуют полярность связи N—O в феназиновом и акридиновом рядах соответственно, так как соответствующие неокисленные соединения имеют моменты, равные нулю. Значения μ для различно плавящихся VII дают возможность предполагать существование двух изомеров VII. Из μ I,II,IV вычислены μ N—O, равных 3,01; 2,80 и 1,86 соответственно. Сопоставлением изменения полярности связи N—O с значениями потенциалов полуволны, характеризующими способность к восстановлению этих связей, показано, что с уменьшением μ связи N—O облегчается ее электрохим. восстановление, по-видимому, потому, что наибольшая адсорбция будет при меньшем μ в силу геометрии молекул. В. Казакова

10889. Инфракрасные и ультрафиолетовые спектры, дипольные моменты и строение некоторых новых 2-(α-окси-n-галобензил)-циклогексанонов и родственных соединений. Гуйтрич, Камлер (The infrared and ultraviolet spectra, dipole moments and structures of some new 2-(α-hydroxy-p-halobenzyl)-cyclohexanones and related compounds. Huitric Alain C., Kumler W. D), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1147—1151 (англ.)

Синтезированы хлор-(I), бром-(II) и йод- 2-(α-окси-n-галобензил)-циклогексаноны (III), бром (IV) и йод-α-циклогексил-n-галобензиловые спирты (V) хлор-(VI) и бром- 2-(n-галобензил)-циклогексаноны (VII) и хлор-(VIII), бром-(IX) и йод- 2-(n-галобензилиден)-циклогексаноны (X). Измерены ИК-спектры этих соединений и УФ-спектры и дипольные моменты (μ в D): I 3,64; II 3,88; III 3,73. Для II и III были получены две фракции, из которых имеющие высшую т-ру плавления содержат оксибензильные группы в экваториальном положении и внутримолекулярную водородную связь, обнаруживаемую в разб. р-рах в CCl_4 и в суспензии в нуйоле. Водородная связь через группу OH в этих соединениях обусловливает появление узкой полосы с высоким максимумом при 2,78 μ в разб. р-ре. 17,3 *г* NaOH в 500 *мл* H_2O добавляется к смеси 43,5 *г* n-хлорбензальдегида и 121 *г* циклогексанона в 3,5 *л* H_2O и перемешиваются 10 час. Выход I 88%, т. пл. 86—87° (из этилацетата, изопропилового спирта и 95%-ного р-ра C_2H_5OH). 73 *г* циклогексанона прибавляется к 10 *г* NaOH в 2,5 *л* H_2O, по каплям (4,5 часа) приливается 20 *г* n-бромбензальдегида в 25 *г* циклогексанона; выход II 69%. Перекристаллизацией из различных р-рителей получены две фракции: т. пл. 129,5—130,5° и т. пл. 98—113°. 26 *г* циклогексанона добавляют к 8,6 *г* NaOH в 2 *л* H_2O, приливают (1 час) 20 *г* n-йод-

бензальдегида, перемешивают 10 час.; выход III 84%. Получены две фракции: т. пл. 147—148° и т. пл. 115—121°. Р-р 3 *г* I в 6 *мл* 95%-ного C_2H_5OH подкисляют 3 каплями конц. HCl, кипятят 5 мин; выход VIII 90%, т. пл. 57—57,5°. Нагревают II в 95%-ном C_2H_5OH с несколькими каплями конц. HCl (10 мин.); выход IX почти количественный, т. пл. 79—80°. Нагревают III в 95%-ном C_2H_5OH с несколькими каплями конц. HCl (~10мин.); выход X почти колич., т. пл. 86,5—87,5°. ~1 *г* скелетно-никелевого катализатора добавляют к 4,3 *г* VIII в смеси 75 *мл* бензола (не содержащего тиофена) и 15 *мл* абс. C_2H_5OH. Гидрирование проводится при комнатной т-ре при давл. 10 *атм* (30 мин.). Семикарбазон VI, т. пл. 194,5—195,5°. Семикарбазон гидролизуют в 15%-ном водн. р-ре фосфорной к-ты, экстрагируют эфиром; т. пл. VI 42,5—43,5°. К 2 *г* IX в 100 *мл* бензола (не содержащего тиофена) добавляют ~0,6 *г* скелетно-никелевого катализ., гидрирование при комнатной т-ре при давл. 12 *атм* (30 мин.). Из полученного продукта приготовлен семикарбазон, т. пл. 194—195,5°, после гидролиза которого и обработки (как выше) получен VII, т. пл. 54—55°. 10 *г* *n*-бромбензальдегида в 50 *мл* безводн. эфира охлаждается до 10°, добавляется 30 *мл* охлажденного 1,8 *M* эфирного р-ра циклогексилмагнийбромида, поддерживая т-ру ниже 20°. После, обработки, как описано выше, получен IV, выход 76%, т. пл. 71,5—72,5°. 16,2 *г* *n*-йодбензальдегида в 100 *мл* безводн. эфира охлаждают до 10°, добавляют 39 *мл* охлажденного 1,8 *M* эфирного р-ра циклогексилмагнийбромида, поддерживая т-ру ниже 20°; выход V 67%, т. пл. 77—78°. А. Золотаревский

10890. **Дипольные моменты и строение молекул.** **Хигаси** (双極子モーメントと分子構造. 東健). 化學と工業. Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, №7, 290—294 (япон.)

Обзор. Библ. 36 назв. М. Д.

10891. **Зависимость диэлектрической постоянной от температуры. Шривастава, Варшни** (Variation of dielectric constant with temperature. Srivastava G. P., Varshni Y. P.), Physica, 1956, 22, № 7, 584—586 (англ.)

На основании рассмотрения литературных данных по зависимости диэлектрич. постоянной (ε) от т-ры авторы, принимая, что плотность остается постоянной, приходят к следующим ур-ниям для жидкостей и твердых в-в: $2\varepsilon = \{[-(4X\rho/M)-2]T-(4Y\rho/M)\}/\{[(X\rho/M)-1]T+(Y\rho/M)\}$, где $X={}^3/_4\pi N\alpha_0$, $Y=4\pi N\mu^2/9kT$; и для газов: $2\varepsilon=\{[-(4X_p/RT)-2]T-(4Y_p/RT)\}/\{[(X_p/RT)-1]\ T+(Y_p/RT)\}$, где $RT/p=V=M/\rho$ или $p/RT=\rho/M$. Отклонение рассчитанных по этим ф-лам значений ε от эксперим. составляет ±1,15%. М. Полтева

10892. **Атомная поляризуемость. Атодзи** (Atomic polarizability. Atoji Masao), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 174 (англ.)

Показано, что для атомов C, P, Cl, Br, Hg, J, S, Ge, Si и Sn атомная поляризуемость α_A пропорциональна r_e кубу радиуса атома в ординарной связи r_c^3 с коэф. пропорциональности, близким 2,3. Вычисляя по аддитивной схеме атомную поляризуемость Hg в $HgCl_2$, $HgBr_2$ и HgJ_2, автор получает для α_{Hg} 4,46, 4,85 и 5,64 A^3 соответственно, в то время как значения ковалентного радиуса Hg убывают в этом ряду (1,35; 1,30 и 1,28 A соответственно). Автор объясняет этот факт возрастанием плотности π электронов у атома Hg с ростом числа электронов атома галогена. Э. Бютнер

10893. **О парахоре как критерии строения и состояния молекул. Луцкий А. Е.,** Ж. физ. химии, 1956, 30, № 7, 1547—1552

Используя значения плотности и поверхностного натяжения γ (РЖХим, 1956, 12292) для ряда замещенных фенола и анизола, вычислены парахоры *P* при 131 и 184°. На основании литературных данных для большого числа нормальных и ассоциированных жидкостей автор утверждает, что *P* не может служить однозначным критерием строения и состояния молекул. В. Казакова

10894. **Рассеяние нейтронов в пара- и ортоводороде. Дроздов С. И.,** Атом. энергия, 1956, № 3, 50—55

Вычислены дифференциальные и полные сечения упругих и неупругих процессов рассеяния нейтронов на молекулах пара- и ортоводорода. Кроме вращательных степеней свободы молекулы, в гармонич. приближении учитываются также и колебания ядер. Определена средняя потеря энергии нейтрона на возбуждение уровней молекулы. Резюме автора

10895. **Исследование строения молекулы 1,1,1-трифторэтана методом диффракции электронов. Брандт, Ливингстон** (An electron diffraction investigation of the molecular structure of 1,1,1-trifluoroethane. Brandt James L., Livingston R. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3573—3576 (англ.)

Секторным методом произведено электронографич. исследование строения молекулы 1,1,1-трифторэтана. Границы возможных значений параметров найдены путем сопоставления теоретич. кривых интенсивности с визуальными. На кривой радиального распределения обнаружены пики 1,34, 2,17 и 2,36 A, отнесенные к связям C — F, F ... F и C... F соответственно. Окончательно приняты следующие параметры (в A): C — F 1,33 ± 0,02; C—C 1,52 ± 0 04; C ... *F* 2,36 ± 0,03; F ... F 2,14 ± 0,02; F ... H (повернутый изомер) 2,63 ± 0,05; F ... H (*транс*-изомер) 3,27 ± 0,05; ∠CCF 111,5° ± 1,5°. Рассчитанный на основании полученных данных момент инерции $I_B = 163{,}00\cdot10^{-40}$ *г см*² находится в хорошем согласии с найденным ранее с помощью микроволновой спектроскопии (Edgell W. F., Roberts A., J. Chem. Phys., 1948, 16, 1002). М. Полтева

10896. **Исследование методом диффракции электронов строения молекулы трифторэтанола. Ливингстон, Вон** (An electron diffraction investigation of the molecular structure of trifluoroethanol. Livingston R. L., Vaughan G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2711—2714 (англ.)

Методом диффракции электронов исследовано строение молекулы трифторэтанола. На кривой радиального распределения обнаружены пики, отнесенные соответственно к следующим связям в A: 1,37 C — F, C—C и C—O; 2,19—2,34 F ... F, C ... O, C ... F, C ... H, и O ... H; 2,83 O ... F; 3,53 H ... F. При расчетах принято, что группа CF_3 обладает симметрией C_{3v}. Варьировались параметры ∠CCO 107,° 110° и 113°, C—C от 1,46/1,33 до 1,58/1,33 и C—O от 1,32/1,33 до 1,48/1,33; во всех случаях ∠FCF принят равным 108,5°. Окончательно приняты параметры C—F 1,34 ± 0,02, C—C 1,52 ± 0,05, C—O1,41 ± 0,05A, ∠FCF 108, 5°±1,5° и ∠CCO 110°±4°. М. Полтева

10897. **Строение молекулы циклобутена C_4H_6. Голдиш, Хедберг, Шумейкер** (The molecular structure of cyclobutene, C_4H_6. Goldish Elihu, Hedberg Kenneth, Schomaker Verner), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2714—2716 (англ.)

Методом диффракции электронов исследовано строение молекулы циклобутена. При расчете теоретич. кривых интенсивности варьировались параметры $0{,}837 \leqslant C=C/C-C \leqslant 0{,}889$, $0{,}673 \leqslant (C-H)_{cp}/(C-C)_{cp} \leqslant 0{,}752$ и $-0{,}08 \leqslant C_1-C_4-C_1-C_2 \leqslant +0{,}08$ A, $\angle C=C-H = 1251/4+{}^1/_2\ (125\,{}^1/_4-\angle C_2=C-C)$, $\angle H-C-H =$

$=109\,^1/_2$; принято, что молекула обладает симметрией C_{2v}. Окончательно выбраны параметры $C=C/(C-C)_{cp}= =0,862+0,018-0,024$, $|C_2-C_3-C_3-C_4|\leqslant 0,08$ А, $(C-C)_{cp}=1,537\pm 0,010$, $C=C=1,325\pm 0,046$, $\angle C= =C-C=94,0°\pm 0,8°$, $|C_2-C_3-C_3-C_4|<0,06$ А. Найденное значение для C — C в циклобутене, отличное от значений C — C в других соединениях с 4-членными кольцами, и большее значение $\angle C-C=C$ по сравнению с $\angle C-C-C$ объясняется наличием в циклобутене двойных связей. М. Полтева

10898. Исследование молекулы $S_2F_{10}O_2$ методом дифракции электронов. Харви, Бауэр (An electron diffraction study of disulfur decafluorodioxide. Harvey R. B., Bauer S. H.), Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 3, 859—864 (англ.)

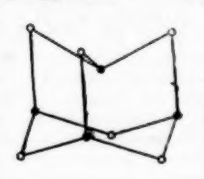
Электронографическим методом исследовано строение молекулы $S_2F_{10}O_2$ (I). Кривая радиального распределения приводит к структуре перекисного типа F_5S —O—O—SF_5. Все теоретич. кривые интенсивности рассчитывались для такой модели с S—F 1,56 А; SO—1,62 и 1,65; O—O1,43 и 1,46А; $\angle$SOO 105° и 110°; $\angle$S—S 105° и 110°; S′—S″ 3,50—3,62 и F′—F″ 2,45—2,67А. На основе анализа кривых радиального распределения и сопоставления теоретич. и визуальных кривых интенсивности окончательно приняты параметры S — F $1,56\pm 0,02$, S—O, $1,66\pm 0,05$, O—O $1,47\pm 0,03$А; $\angle$S—O—O $105\pm 3°$, угол между плоскостями SOO и OOS 107 $\pm 5°$. Группы O—SF_5 октаэдрические. Несколько повышенное значение углов S—OO и S—OO—S (104° и 107°) по сравнению с углами H—O—O и H—$\overline{\overline{O}}$ H в H_2O_2 (101,5° и 106°) можно объяснить наличием тяжелых групп SF_5 вместо атомов H. Наименьшее расстояние между атомами F в каждой из групп SF_5O равно 2,4—2,5 А в хорошем согласии с аналогичными данными для F—S в S_2F_{10} и C_2F_6. Стабильность I по отношению к к-там и основаниям объясняется большим, чем в H_2O_2, переходом заряда на атом кислорода. М. Полтева

10899. О строении диоксодисилоксана. Бехерер, Дюринг (Zur Struktur des Dioxodisiloxans. Becherer Gerhard, Düring Ottomar), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 13, 300 (нем.)

Проведено рентгенографич. исследование (путем снятия порошкограмм) строения полимерного кремний-кислородного соединения, диоксодисилоксана с эмпирич. ф-лой $(H_2Si_2O_3)_x$. Найдено, что структурными единицами соединения являются 8-членные кольца, построенные из Si — O; кольца вспучены, атомы Si лежат в одной плоскости, а атомы O в другой; расстояние между плоскостями составляет 0,54 А; расстояние Si — O (для 3 ближайших соседей) составляет 1,65; Si — Si и O — O (в направлении полимерной цепочки) 2,65; O — O 4,65 (в направлении, перпендикулярном полимерной цепочке); $\angle$O — Si — O 111°, $\angle$Si — O — Si (вдоль полимерной цепочки) 111° и $\angle$Si — O — Si (перпендикулярно полимерной цепочке) 139°. М. Полтева

10900. К вопросу о структуре гексаметилентетраминмоногидрохлорида. Стеглик, Гаттермайр (K štruktúre hexametyléntetramínmonohydrochloridu. Stehlík B., Gattermayer M.), Chem. zvesti, 1954, 8, № 4, 173—177 (словац.; рез. русс., нем.)

Осмометрические исследования смеси р-ров гексаметилентетрамина (I) (0,25 *M*) и HCl (0,5 *M*) привели к кривой, имеющей два излома, так что они свидетельствуют об образовании двух хлогидратов I — нормального $(CH_2)_6N_4\cdot 4HCl$ и аномального $(CH_2)_6N_4\cdot\cdot HCl$ (II) (только один атом N связан с H из HCl). Результаты исследования осмометрии спиртовой (метиловый и бутиловый сп.) сольватации показывают, что для хлоргидратов сольватация сильнее, чем для аминов. Этот факт связывается авторами с влиянием координированного атома H, деформирующим N — H связи. Авторы полагают, что 3 атома N в II находятся в поле деформирующего действия атома H, что вызывает усиление полярности остальных атомов N, приводит к появлению у них сольватирующей способности и препятствует их связыванию с HCl. В I углы между связями C—N, соседними с внутренним атомом H, значительно деформированы и это облегчает их разрыв при нитровании I, приводящем к образованию гексогена. В. Свиридов



10901. Термодинамические свойства и конфигурация несимметричного диметилгидразина. Астон, Вуд, Золки (The thermodynamic properties and configuration of unsymmetrical dimethylhydrazine. Aston J. G., Wood J. L., Zolki T. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 24, 6202—6204 (англ.)

Для несимметричного диметилгидразина (I) измерены теплоемкость C_p в интервале 13—298,16°; тройная точка $215,951\pm 0,005°$ K; скрытая теплота плавления при 215,951° K, $2407,4\pm 1,5$ *кал/моль*; скрытая теплота испарения при 298,16° K, 8366 ± 16 *кал/моль*, давление пара в интервале 238—293° K, представленное ур-нием $\lg p= =-2717,132/T-6,745741\lg T+28,000194$. По этим данным при 298,16° K вычислена энтропия I в идеальном газовом состоянии $72,82\pm 0,2$ *кал/градмоль*. Для определения конфигурации молекулы и барьеров внутреннего вращения групп CH_3 и NH_2 при 298,16° K проведено вычисление энтропии *транс*-формы (I) и смеси двух повернутых форм (II). При вычислениях применены расстояния (в А): N — N 1,45; C — N 1,47; C — H 1,09; N — H 1,04; $\angle C-N-C=\angle C-N-N= =110°$ (остальные углы тетраэдрические). Для частот приняты значения: колебательного остова 418, 445 (2), 803, 904, 961; деф. кол. 961, 1139, 1046 (2), 1090 (2); деф. кол. CH 1301 (4), 1405, 1457, 1593; вал. кол. CH 2950 (3), 2988, 3141 (2), 3330 (2). Барьер вращения метильной группы по аналогии с другими соединениями принят равным 3700 *кал/моль*. При 298,16° K вычислены энтропии(*кал/град моль*): I—при $V_0(NH_2)=3000$ *кал/моль*—71,37, при $V_0(NH_2)=3700$—71,15; для этих барьеров энтропия II соответственно равна 72,99 и 72,77. Из этих данных сделано заключение, аналогичное для изученных случаев гидразина, метилгидразина и симметричного диметилгидразина, что *транс*-форма имеет более высокую энергию и существует при комнатной т-ре в незначительном кол-ве. Для барьера $V_0(NH_2)$ получается значение 3000 ± 1000 *кал/моль*. Отмечено, что при таком значении барьера возможно получить совпадение эксперим. и вычисленной энтропий, если допустить малоправдоподобный случай существования смеси из 75% I и 25% повернутых *l*- и *d*-форм. И. Годнев

10902. Спектры комбинационного рассеяния растворов метанола в жидком аммиаке. Накамура, Кобата (Methanol-liquid-ammania の Raman spectrum. 中村弘陸, 小幡一郎), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 85, 49—54 (япон).

Жидкий NH_3 в присутствии CH_3OH поглощает при 3218 ($2\nu_4$), 3304 (ν_1) и 3396 *см*$^{-1}$ (ν_3). Все полосы смещаются в коротковолновую сторону по сравнению со значениями для чистого жидкого аммиака. Полосы поглощения р-рителя CH_3OH сдвигаются в противоположное направление по сравнению с водн. р-ром. Наибольшее изменение претерпевают колебания CH_3. Это показывает, что молекулярный NH_3 связан не

с радикалом OH, а с группой CH_3 молекулы CH_3OH, так что 3 связи N ... H (или CH_3) располагаются вокруг атома N тетраэдра.

Chem. Abstrs, 1956, № 8, 5406e. H. Chihara

10903. Водородная связь и физические свойства нитроанилинов. **Луцкий А. Е.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 8, 2295—2299

Определены плотности d (первая цифра), поверхностные натяжения γ (вторая цифра) и вязкости $\eta \cdot 10^6$ (третья цифра) расплавов при 172°: *о*-нитроанилина (1,161;36,6; 919), нитродиметиланилинов: орто: 1,039; 27,7; 673, мета 1,047; 27,9; 691 и пара 1,101; 34,7; 1015 и η для *м*-нитроанилина 936 и *п*-нитроанилина 1436. Для некоторых в-в были определены эти свойства и при 131° и для всех определены d и η при 50° в р-рах в бензоле и этаноле. Сопоставление найденных значений показало, что *м*- и *п*-нитроанилины являются межмолекулярно ассоциированными, а нитродиметиланилины — нормальными жидкостями. *о*-Нитроанилин автор относит к смешанно-ассоциированной жидкости, молекулы которой ассоциированы одновременно и меж- и внутримолекулярно. В. Казакова

10904. Об ассоциации у аминов и иминов. **Луцкий А. Е.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 8, 2299—2304

Автор утверждает, что однозначными критериями состояния молекул в жидкости могут быть лишь зависимости между значениями свойств макротел и составляющих эти тела микрочастиц, напр.: изменение плотности, скрытой теплоты испарения, коэфф. вязкости η, $T_k/R_D^{1/2}$ ($T_к$ — т-ра кипения, R_D—молекулярная рефракция), R_D и др. с изменением дипольного момента молекул. Рассматривая литературные данные по физ. свойствам жирных и ароматич. аминов и иминов, автор приходит к выводу, что жирные амины и имины являются нормальными, а ароматич. амины и имины — ассоциированными жидкостями. Различие в поведении жирных и ароматич. аминов и иминов, по-видимому, объясняется большей подвижностью атомов водорода амино-и иминогруппы у вторых вследствие сопряжения этих групп с двойными связями бензольного кольца. В. Казакова

10905. Исследование водородной связи между разными производными и некоторыми акцепторами протонов с помощью инфракрасных спектров поглощения. **Сато, Нагакура** (赤外線吸收による種々のフエノール誘導體とプロトン受容體間の 水素結合の研究. 佐藤好毅, 長倉三郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 9, 1007—1010 (япон.)

Доноры протона (фенол 1- и 2-нафтолы, *о*, *м*- и *п*-крезолы, *м*- и *п*-хлорфенолы) и акцепторы протонов (диоксан, ацетон, метилацетат, нитрометан и ацетонитрил) растворялись в CCl_4 и в ближней ИК-области измерялись сдвиги частот первого обертона вал. кол. OH донора вследствие образования водородной связи. В длинноволновой стороне полосы поглощения, обусловленной свободным OH, наблюдались два пика поглощения. Образование водородной связи между донорами и акцепторами подтверждено зависимостью интенсивности от т-ры и конц-ии. Эксперим. данные можно объяснить при предположении для протона потенциала с двойным минимумом.

Chem. Abstr, 1956, 50, № 8, 5406. M. Kubo

10906. Изучение водородной связи. Часть III. Реакционная способность аминов, амидов и азосоединений в водных и неводных растворах. **Аршид, Джайлс, Джайн, Хассан** (Studies in hydrogen-bond formation. Part III. The reactivity of amines, amides, and azo-compounds in aqueous and non-aqueous solutions. **Arshid F. M., Giles C. H., Jain S. K., Hassan A. S. A.**), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 72—75 (англ.)

Исследовались бинарные системы: азотсодержащие соединения с рядом вторых компонентов в водн. и неводн. р-рах. Об образовании комплексов судили с помощью измерения показателя преломления и диэлектрич. постоянной. На основании полученных эксперим. результатов авторы делают выводы: а) незамещ. и N-монозамещ. амиды в неводн. р-рителях в основном существуют в енольной форме, а в водных — в кето-форме; б) реакционная способность (РС) карбонильной группы в кето-форме подобна ее РС в альдегиде; в) РС азота в первичных, вторичных и третичных амидах подобна РС азота в соответствующих аминах; г) атом азота в сульфированных *о*-оксиазосоединениях не образует комплексов со спиртовой группой в водн. р-рах. Сообщение II, РЖХим, 1956, 46075) В. Казакова

10907. Молекулярная ассоциация диарилформамидинов. II. Влияние *о*- и *н*-метильных групп. **Робертс** (The molecular association of diarylformamidines. II. Efffects of O-and P-methyl groups. **Roberts Royston M.**), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2606—2608 (англ.)

Криоскопич. методом определены при различных конц-иях в C_6H_6 мол. веса N,N′-ди-*о*-толилформамидина (I), N,N′-ди-*п*-толилформамидина, N-фенил-N′ *о*-толилформамидина и N-фенил-N′-мезитилформамидина. Все в-ва, кроме I, ассоциированы и степень ассоциации растет с конц-ией р-ра. Из полученных данных вычислен фактор ассоциации и рассмотрено стерич. и электронное влияние заместителей в ароматич. кольцах вышеупомянутых в-в и исследованных ранее. (Сообщение 1, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 3608) на ассоциацию. Замена двух H в пара-положении на метильные группы вызывает значительное увеличение степени ассоциации, а замена H в орто-положении на Cl или CH_3 снижает ассоциацию, так как появляются стерич. препятствия для образования водородной связи. В. Казакова

10908. Молекулярные комплексы хлористого нитрозила. **Генкина Е. В., Финкельштейн А. И., Артемьев А. А.**, Докл. АН СССР, 1956, 109, № 3, 528—531

Исследованы спектры поглощения р-ров NOCl (I) в ряде органич. р-рителей, которые по влиянию их на спектр поглощения I авторы делят на 3 группы. 1. Бездипольные р-рители (циклогексан, циклооктан, *н*-гептан, CCl_4); в них кривые поглощения I в видимой области спектра совпадают с кривыми поглощения газообразного I. 2. Р-рители, обладающие легко поляризующимся бензольным ядром (C_6H_6, $C_2H_5C_6H_5$, CH_2Cl-C_6H_5). Кривые поглощения I в этих р-рителях отличаются смещением максимума в сине-зеленой области в более коротковолновую часть спектра и полной деформацией кривой в области 600—610 *мμ* с образованием вместо максимума только незначительного перегиба с последующим подъемом. Это может быть объяснено образованием молекулярных соединений за счет взаимодействия неподеленных электронов I с π-электронами бензольного кольца и возникновением при этом неустойчивого комплекса, подобного описанному ранее (Ж. общ. химии, 1948 18, 190). 3. Полярные р-рители (C_2H_5Br, дихлорэтан, *н*-бутилбромид, *н*-гептилбромид). Кривые поглощения I в видимой области в р-рителях этой группы характеризуются смещением максимума в коротковолновую часть спектра, что, по-видимому, связано с деформацией электронного облака молекул I под влиянием дипольных молекул р-рителя. В УФ-части спектра максимум поглощения при λ 335 *мμ* для газообразного I наблюдается лишь в р-рителях 1-й группы, в других случаях наблюдается перегиб и резкое возрастание коэфф. поглощения. Установлено отсутствие тонкой структуры в области 500—600 *мμ*,

что может быть объяснено изменением агрегатного состояния I при растворении. В. Казакова

10909 К. **Валентность и строение молекул. Картмелл, Фаулс** (Valency and molecular structure. Cartmell Edward, Fowles Gerald Wilfred Albert. London, Butterworth's Scient. Publs, 1956, xi, 256 pp., ill., 82 sh. 6 d.) (англ.)

10910 К. **Приложения спектроскопии в химии. Уэст** (Chemical applications of spectroscopy. Ed. West W. New York-London, Interscience, 1956, xxiv, 787 pp., ill., 6) (англ.)

10911 К. **Тайна цветности. Изд. 3-е. Болль, Дурньон** (La secret des couleurs. 3 éd. Boll Marcel, Dourgnon Jean. Paris, Presses univ. France, 1956, 128 p., ill., 153 fr.) (франц.)

10912 Д. **О термической диссоциации сложных молекул. Мухтаров Ч. К.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Моск. инж.-физ. ин-т, М., 1956

10913 Д. **Исследование метафосфатов и соединений, содержащих серу, азот и кислород, с помощью спектров комбинационного рассеяния. Гофман** (Ramanspektroskopische Untersuchung an Metaphosphaten und Schwefel-Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen. Hofmann Hans Joachim. Diss., Naturwiss. Fak., Nürnberg, 1955), Dtsch. Nationalbibliogr., 1956, B, № 17, 1407 (нем.)

10914 Д. **Спин-решеточное взаимодействие в солях редкоземельных элементов. Шекун Л. Я.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Казанск. ун-т, Казань, 1956

См. также: Структура молекул неорганич. 11455, 11460, 11462, 11469; органич. 11570, 11591; по рентген. данным 10917, 10927, 10930, 10947, 10949, 10951, 10952, 10956, 10964—10968, 10972, 10974, 10980. Энергия связей 11215. Спектры 11311, 11312, 11443, 11453, 11471, 11572. Магнитные св-ва 11045, 11050. Межмол. взаимодействие и водородная связь 11063. Др. вопр. 10986, 11126

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. С. Хейнман*

10915. **Структурная минералогия глин. Бриндли** (Structural mineralogy of clays. Brindley George W.), Bull. Div. Mines. Dept Natur Resources. State Calif., 1955, № 169, 33—43 (англ.)

Обзор. Библ. 64 назв. В. Франк-Каменецкий

10916. **Постоянство и кратность пропорций как основные положения кристаллографии и химии. Капустинский А. Ф.,** Кристаллография, 1956, 1, № 1, 90—94

Отмечается, что эмпирически установленные основные положения кристаллографии о постоянстве углов между гранями и о целочисленности отношений параметров граней эквивалентны основным положениям химии о постоянстве состава и кратности весовых отношений, также являясь следствием атомного строения материи. Показано, что в атомных (ионных) размерах тоже проявляются постоянство и кратность пропорций, обусловленные корпускулярным (электронным) строением атомов и ионов, образующих решетки кристаллов. Для радиуса r ионов типа инертных газов предложена ф-ла $r = 0{,}8 + 0{,}2\,(m - \eta)$, где m — главное квантовое число и η — заряд иона.

Л. Школьникова

10917. **Распределение электронной плотности в молекулярных кристаллах при учете тепловых колебаний. II. Средний квадрат амплитуды теплового движения. Хигс** (Vibrational modifications of the electron distribution in molecular crystals. II. Mean square amplitudes of thermal motion. Higgs P. W.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 2, 99—104 (англ.)

Вычислен средний квадрат амплитуды теплового колебания атома $(\overline{u^2})$ в молекулярном кристалле. Показано, что при некоторых упрощающих предположениях, касающихся формы силового поля, имеется линейное соотношение между $\overline{u^2}$ и квадратом расстояния атома от центра тяжести молекулы. Найденное соотношение приблизительно выполняется в антрацене и нафталине. Рассмотрены пределы и возможности применения этого соотношения. Часть I см. РЖХим, 1954, 10178. Резюме авторов

10918. **Об отсутствии определенной связи между гомологией внешней формы кристаллов и гомологией их оптических индикатрис. Шубников А. В.,** Кристаллография, 1956, 1, № 2, 246—247

Дискуссионная статья. См. также РЖХим, 1956, 3236. Э. Гилинская

10919. **Система перфорированных карт для табулирования кристаллографических данных. Мак-Крон** (Punched-card system for tabulation of crystallographic data. McCrone W. C.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 6, 972—975 (англ.)

Кратко описана система карт, содержащая все данные кристаллографич. характера, опубликованные в Analyt. Chem. (морфологич., рентгеновские, оптич. и свойства расплавов). Карты содержат достаточно данных, чтобы искомая величина могла быть взята непосредственно или вычислена из других источников.

А. Бабад-Захряпин

10920. **К определению параметров решетки методом Дебая-Шерера. Дюрович** (Príspevok k určovaniu mriežkových konštánt metódou debyeovou a scherrervou. Ďurovič Slavomil), Mat.-fyz. časop., 1956, 6, № 1, 15—20 (словац.); Чехосл. физ. ж., 1956, 6, № 3, 293—298 (русс.; рез. англ.)

Описан графич. метод определения констант кристаллич. решетки по порошкограммам. Метод применим для всех сингоний, включая триклинную и моноклинную, и проиллюстрирован на ромбич. кристалле топаза, снятом в камере диам. 64 *мм* в излучении Co-K_{α_1}. При помощи графика размером 40 × 2,5 *см* проиндицированы 11 линий, по которым найден период *в* 8,74 A. Однако ни одна из этих линий не соответствует ранее найденной ф. гр. *Pbnm* (Alston. N. A., West J., Z. Kristallogr., 1928, 69, 149). Г. Гольдер

10921. **Простая модель двумерной кристаллической решетки. Регель В. Р.,** Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1956, вып. 12, 195—199

Дано описание модели из стальных шариков и указаны возможные ее применения. См. также РЖХим, 1955, 48361. В. Глазков

10922. **Текстура слоев селена, полученных электролизом. Шугам Е. А.,** Ж. физ. химии, 1956, 30, № 8, 1732—1734

Рентгенографически исследована текстура слоев Se, полученных электролизом. Найдено, что слои Se, выделенные в кислой среде, обладают текстурой с плоскостью $10\bar{1}2$. Текстура не изменяется при последующей термообработке и не зависит от плотности тока в пределах от 1 до 20 $a/дм^2$. Слои Se, полученные электролизом в щел. среде, не обладают ярко выраженной текстурой.

Резюме автора

10923. **Структура тонких слоев железа, напыленных в вакууме. Брож, Сынечек, Гавель**

(Brož Jaromír, Syneček Vladímír, Havel Vladímír), Чехосл. физ. ж., 1955, 5, № 4, 547—548
См. РЖХим, 1956, 38777

10924. Графит и карбид кремния, их структурные свойства и применение. Брейтуэйт (Graphite and silicon carbide, their structure, properties and uses. Braithwaite E. R.), Trans. Instn. Engrs. and Shipbuilders Scotland, 1955—56, 99, № 6, 442—459. Discuss., 459—460 (англ.)
Обзор. Библ. 36 назв. Э. Гилинская

10925. Рентгенографическое исследование анодных шламов и катодных осадков, полученных при электролизе сплавов серебра с теллуром. Медведева З. С., Хлапова А. Н., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, 27, 141—149
Проведен рентгенографич. фазовый анализ 3 образцов анодных шламов и 3 образцов катодных осадков, полученных при электролизе в азотнокислом р-ре с анодом из Ag, содержащего Te. Условия съемки: метод порошка, нефильтрованное Fe- *K*-излучение, экспозиция 20—25 час., камера диам. 57,3 *мм*, толщина образца 0,3—0,7 *мм*. Для сравнения получены рентгенограммы от чистых Ag, Te и теллурида Ag, предварительно отожженных в вакуумных ампулах. Исследования показали, что анодные шламы представляют собой механич. смеси Ag с Ag_2Te и, возможно, с Te, а катодные осадки — механич. смесь твердого р-ра Ag—Te (до 0,5 *ат* % Te) и Te в аморфном состоянии. Термич. анализ катодных осадков, проведенный на пирометре Н. С. Курнакова, подтвердил присутствие в них Te и частичную растворимость Te в Ag, осаждающемся на катоде при электролизе. Г. Сидоренко

10926. Упорядоченная фаза в системе Ni — Cr. Бер (Über eine Ordnungsphase in System Ni — Cr. Baer G.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 13, 298 (нем.)
В сплавах Ni-Cr с содержанием $>$30 ат. % Cr рентгенографич. методом и методом измерения сопротивления обнаружена сверхструктура состава Ni_2Cr (а не NiCr или Ni_3Cr). Положение диффракционных линий этой фазы совпадает с положением линий фазы $MoPt_2$ в системе Mo — Pt, что подтверждает состав сверхструктуры. Ni_2Cr имеет куб. решетку и обладает утроенной элементарной ячейкой по сравнению со сплавами Ni-Cr других составов. Линии сверхструктуры удалось обнаружить путем прецизионной съемки в цилиндрич. камере диам. 57,3 *мм*. Кристалломмонохроматором служил изогнутый кристалл кварца. Исследуемые образцы стравливались электролитически в конц. фосфорной к-те на толщину 0.02—0,03 *мм*. В. Самсонов

10927. Кристаллические структуры некоторых соединений тория. Меррей (The crystal structures of some thorium compounds. Murray J. R., Miss), J. Inst. Metals, 1955, 84, № 4, 91—96 (англ.)
Рентгенографич. методом определены кристаллич. структуры 4 соединений в системе Th — Al, одного в системе Th — Ag и одного соединения в системе Th — Au. Сплавы получены в дуговой печи в атмосфере Ar из Th (99,5% чистоты) и металлов чистоты не менее 99,99%. Съемка порошковых рентгенограмм производилась в цилиндрич. камере диам. 11,4 *см* фокусирующего типа с кварцевым монохроматором на излучении Cu-K_α и Co-K_α (экспозиция 16 час.). Для съемки монокристаллов использовалась камера типа Лауе и другие спец. камеры. $ThAl_3$ имеет гексагональную структуру Ni_3Sn, *a* 6,500, *c* 4,626 A; ThAl — гексагональную структуру AlB_2, *a* 4,388, *c* 4,162 A; Th_3Al_2 имеет тетрагональную структуру, изоморфную U_3Si_2, ф. гр. *P*4/*mbm*, *a* 8,125, *c* 4,217 A. Th_2Al имеет тетрагональную структуру $CuAl_2$, *a* 7,614, *c* 5,857 A, изоморфную с Th_2Ag, *a* 7,56, *c* 5,84 A и Th_2Au, *a* 7,42, *c* 5,95 A. Дается предположительное объяснение наблюдаемых межатомных расстояний и соотношений осей для соединений Th — X на основании окружения атомов, различия их атомных и ионных радиусов и увеличения взаимодействия Th — X с увеличением электроотрицательности X. М. Бородкина

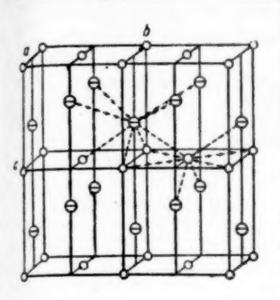
10928. Некоторые результаты исследования структуры металлических фаз. Шуберт, Буркхардт, Эслингер, Гюнцель, Мейснер, Шютт, Вегст, Вилькенс (Einige strukturelle Ergebnisse an metallischen Phasen. Schubert K., Burkhardt W., Esslinger P., Günzel E., Meissner H. G., Schütt W., Wegst J., Wilkens M.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 11, 248—249 (нем.)
Предварительное сообщение о результатах рентгенографич. исследования. $MoPt_2$ имеет ромбич. структуру с параметрами решетки $a_0 = a/\sqrt{2}$, $b_0 = 3a/\sqrt{2}$, $c_0 = c$, где *a* 3,903 kX, *c*/*a* = 1,007 (РЖХим, 1955, 12378). Положение атомов: 2 Mo в 000, $^1/_2{}^1/_2{}^1/_2$; 4 Pt в $^1/_2$, $\pm(^1/_6 - y)$, $^1/_2$; 0, $\pm(^1/_3 + y)$, 0, где *y* 0,020 $\pm$ 0,005. Возможно, что истинная элементарная ячейка больше указанной и отвечает сверхструктуре. $CuAuZn_2$ при 200—400° обладает структурой типа BiF_3 или Cu_2MnAl с *a* 6,10 kX. Высокотемпературные модификации Ni_3Sn (950°) и Ni_3Sb относятся к типу BiF_3 (*a* 5,97 $\pm$ 0,01 kX и 5,95 kX). Низкотемпературная модификация Ni_3Sb (при комнатной т-ре) и Cu_3Sb (ϰ — фаза, закаленная от 425°) имеют структуру типа $TiCu_3$ с *a* 2,67, *b* 4,52, *c* 4,29 kX и *a* 5,49₃, *b* 4,75₈, *c* 4,34₄ kX соответственно. δ-Фаза $Cu_{4,5}Sb$ обладает сверхструктурой к типу Mg (*A* 3) с $a' = a\sqrt{3}$ и $c' = c$. Фаза $CuAu_2Zn$ (30 ат. % Cu, 50 ат. % Au, 20 ат. % Zn) при 300° имеет структуру типа AuCd-CdMg (*B* 19); ф. гр. *Pcma* (*Pbam*), *a* 8,980, *b* 2,886, *c* 4,539 kX. Положение атомов: Au в 4 (*h*) с *x* 0,136, *z* $^3/_{16}$; Cu или Zn в 4 (*g*) с *x* 0,114, *z* $^{11}/_{16}$. К типу FeSi (*B* 20) относятся фазы Co_4Ga_3Ge (*a* 4,63 kX), Ni_2AlSi (4,55), Ni_7Ga_6Ge (4,46), Pd_4Al_3Si (4,82), PtAl (4,86). П. Крипякевич

10929. Структура сверхпроводников. IX. Рентгенографическое определение структуры α-Bi_4Rh. Глаголева В. П., Жданов Г. С., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, 30, № 2, 248—251
С целью определения атомного мотива проведено рентгенографич. исследование структуры низкотемпературной модификации Bi_4Rh (часть VIII, РЖХим, 1956, 3217). Съемки проведены методом колебаний на излучении Cu. Общее число независимых отражений 235. Положение атомов Bi и Rh определено из сечения F^2-ряда с дальнейшим применением геометрич. анализа и метода проб. Проверка выбранного варианта и уточнение координат атомов Bi произведены двукратным построением поясной проекции электронной плотности между *x* = 0 и *x* = $^1/_2$, атомов Rh — расчетом сечения ряда электронной плотности по прямой (*x*, $^1/_4$, $^1/_8$). Положения атомов: Bi в 96 (*h*) с *x* 0,024, *y* 0,436, *z* 0,153; Rh в 24 (*c*). Координационными полиэдрами атомов Rh являются восьмивершинники: скрученные правые и левые кубы, аналогичные полиэдрам в структурах $PtSn_4$, $PdPb_4$, $AuSn_4$, $CuAl_2$, $CoGe_2$. Атомы Bi имеют координационное число 11 (9 атомов Bi и 2 атома Rh). Межатомное расстояние Bi — Rh равно 2,80 A и меньше суммы атомных радиусов на 3%. Расстояния Bi — Bi от 2,80 до 3,50 A; три из них близки к кратчайшему расстоянию, шесть — к наибольшему в чистом Bi. Обсуждается вопрос об аналогии структуры α-Bi_4Rh и граната $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$. Л. Школьникова

10930. Структурная кристаллография InBi. Бинни (The structural crystallography of indium bismuthide,

Binnie W. P.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 8, 686—687 (англ.)

Рентгенографически исследован InBi. Параметры тетрагональной решетки: *a* 5,000, *c* 4,773 А, $Z=2$, ф. гр. $P4/nmm$. Координаты атомов определены из проекций (100) Паттерсона и Фурье: In 000, Bi 0, $^1/_2$, z с $z = 0{,}393$; $R=0{,}17$. Межатомные расстояния (в А): In — Bi 3,13 (сумма атомных радиусов 3,07), Bi — Bi 3,68, In — In 3,54; валентные углы: тетраэдрич. 106° (2) и 111° (4), пирамидальные 106° (2) и 69° (4).



В. Глазков

10931. **Кристаллическая структура Cr_5Si_3. Добен, Темплтон, Майерс** (The crystal structure of Cr_5Si_3. Dauben Carol H., Templeton D. H., Myers C. E.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 443—445 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование соединения Cr_5Si_3, полученного нагреванием до 1500° элементов в индукционной печи и последуюшим охлаждением. Параметры тетрагон. решетки: *a* 9,170, *c* 4,636 А, ρ(рент.) 5,9, $Z=4$, ф. гр. $I4/mcm$. Съемки проводились методами порошка и рентгенгониометра на излучениях Fe-K_α, Mo-K_α, Cu-K_α и Cr-K_α. Рассчитывалась проекция электронной плотности ρ (001). Координаты атомов: 4 Si в (*a*) 0,0, $^1/_4$, 8 Si в (*h*) *x*, $^1/_2+x$, 0 с $z=0{,}165$, 4 Cr в (*b*) 0, $^1/_2$, $^1/_4$, 16 Cr в (*k*) *x*, *y*, 0 с $x=0{,}075$, $y=0{,}224$. Структура типа Mo_5Si_3 (Brewer L. и др., J. Amer. Ceram. Soc., 1950, **33**, 291).

Л. Школьникова

10932. **Карбид бериллия Be_2C. Старицкий** (Diberyllium carbide, Be_2C. Staritzky Eugene), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 915 (англ.)

Рентгенографически (прецизионный метод порошка, λ Cu-K_α) определен параметр куб. решетки Be_2C: *a* 4,342А; ρ(выч.) 2,437, $Z=4$. Показатель преломления (6640 А) 2,635. Приводятся значения *d* и *I* порошкограммы.

У. Андрес

10933. **Фторид трехвалентного урана UF_3. Старицкий, Дуглacc** (Uranium trifluoride, UF_3. Staritzky Eugene, Douglass R. M.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 6, 1056—1057 (англ.)

Рентгенографически (методом колебаний) определены параметры решетки UF_3: *a* 7,179, *c* 7,345 А, ρ (выч.) 8,965, $Z=6$, ф. гр. $P6_3/mcm$. Подтвержден изоморфизм UF_3 с фторидами редкоземельных элементов (Oftedal I., Z. phys. Chem., 1929, B5, 272—291) и опровергаются данные Сахариазена (Zachariasen W. H., Acta crystallogr., 1949, 2, 388—390), предложившего для UF_3 другой выбор элементарной ячейки Показатели преломления (5893 А): n_m 1,732; n_g 1,738. Приводятся данные спектра поглощения.

У. Андрес

10934. **Гидрид лития LiH и дейтерид лития LiD. Старицкий, Уокер** (Lithium hydride, LiH, and lithium deuteride, LiD. Staritzky Eugene, Walker Donald I.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 6, 1055 (англ.)

Рентгенографически (прецизионный метод порошка, λ Cu-K_α) определены параметры решетки LiH (I) и LiD (II). Для I *a* 4,0834 А, ρ (выч.) 0,775; показатели преломления (λ 4358 А) 2,0694; (5461) 2,0002; (5892) 1,9847; (∞) 1,900. Для II *a* 4,0684, ρ (выч.) 0,883; показатели преломления (для тех же длин волн): 2,0659; 2,0010; 1,9856; 1,90. Приводятся значения *d* и *I* порошкограмм.

У. Андрес

10935. **Кристаллографическое доказательство существования тригидрата фтористого алюминия. Фриман** (Crystallographic evidence for the trihydrate of aluminum fluoride. Freeman Robert D.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 8, 1152 (англ.)

В дополнение к хим. доказательствам (Ehret W. F., Frere F. J., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 64) правильности ф-лы $AlF_3 \cdot 3H_2O$ (а не $AlF_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$) для стабильного гидрата AlF_3 (I) получены соответствующие кристаллографич. доказательства. Рентгенографич. исследование продажного образца I (метод порошка, фильтрованое Ni излучение Cu-K_α, диффрактометр Норелко) показало, что значения *d* и *I* находятся в хорошем согласии с приведенными ранее (см. ссылку выше) для β-$AlF_3 \cdot 3H_2O$. Параметры тетрагон. решетки: *a* 7,734, *c* 7,330 А, ρ (эксп.) 2,03, ρ (рент.) 2,09 (для $AlF_3 \cdot 3H_2O$), ρ (рент.) 2,23 (для $AlF_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$), $z=4$, ф. гр. $P4/ncc$. Сопоставление ρ (эксп.) и ρ (рент.), а также наличие кратностей 4 и 8 для позиций атомов в ф. гр. $P4/ncc$ подтверждают правильность ф-лы $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$.

В. Глазков

10936. **Фторид трехвалентного кобальта CoF_3. Старицкий, Дуглacc** (Cobalt trifluoride, CoF_3. Staritzky Eugene, Douglass R. M.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 914—915 (англ.)

Рентгенографически определены параметры решетки CoF_3 (*a* 3,645 А, α 87,2°, ρ 3,99; $Z=1$), отличающиеся от литературных данных (Wyckoff R. W. G., Crystal-structures. New York, Interscience, 1951, 1, chap. 5, pp. 12). Показатели преломления (5893 А): n_m 1,703, n_g 1,726. Приводятся величины *d* и *I* порошкограммы.

У. Андрес

10937. **Сульфид бериллия BeS. Старицкий** (Beryllium sulfide, BeS. Staritzky Eugene), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 915 (англ.)

Гониометрически и рентгенографически (λ Cu-K_α; прецизионный метод порошка) исследовались бесцветные куб. (гекстетраэдрич. класс симметрии) кристаллы BeS: *a* 4,8624 А, ρ (выч.) 2,373, $Z=4$ ф. гр. $F\bar{4}3m$. Показатель преломления (λ 5893 А) *n* 2,275. Приводятся значения *d* и *I* порошкограммы.

У. Андрес

10938. **Хлорид четырехвалентного урана UCl_4. Старицкий** (Uranium tetrachloride, UCl_4. Staritzky Eugene), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 6, 1056 (англ.)

Рентгенографически (λ Cu-K_α) определены параметры тетрагональной решетки и Cl_4: *a* 8,298, *c* 7,486 А, ρ 4,894, $Z=4$, ф. гр. $I4/amd$. Показатели преломления (5893 А): n_m 2,03; n_p 1,92. Приводятся значения *d* и *I* порошкограммы и данные спектра поглощения.

У. Андрес

10939. **Хлорид трехвалентного урана UCl_3. Старицкий** (Uranium trichloride, UCl_3. Staritzky Eugene), Analyt. Chem., 1956, 28, № 6, 1055—1056 (англ.)

Рентгенографически (λ Cu-K_α) определены параметры гексагональной решетки UCl_3: *a* 7,441, *c* 4,322 А, ρ 5,520, $Z=2$, ф. гр. $P6_3/m$. Показатели преломления (5893 А): n_m 1,965; n_g 2,08. Приводятся значения *d* и *I* порошкограммы и данные спектра поглощения.

У. Андрес

10940. **Кристаллическая структура окиси цезия. Кхи Руэй Тсай, Гаррис, Лассетр** (The crystal structure of cesium monoxide. Khi-Ruey Tsai, Harris P. M., Lassettre E. N.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 338—344 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллич. структуры Cs_2O, принадлежащей к типу

слоистой структуры *анти*-$CdCl_2$. Монокристаллы Cs_2O получены из Cs_7O_2 путем перегонки с разложением в пирексовом капилляре. Съемки проводились методом вращения на излучении Cu-$K\alpha$ и Mo-K_α. Для положения атома Cs найден построением одномерного сечения Фурье параметр $u=0,256$ вместо $u=1/4$ (Helms A., Klemm W., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1939, **242**, 33). Это же значение параметра получено также по данным порошкограммы методом проб. Межатомные расстояния: Cs — O 2,86 ± 0,01, Cs—Cs 4,19 ± 0,02 A. Слишком большое расстояние Cs—Cs между слоями и слишком короткое расстояние Cs—O указывает на сильную поляризацию иона Cs в слоистой структуре.
Л. Школьникова

10941. **О полиморфизме фтористого бериллия.** **Киркина Д. Ф., Новоселова А. В., Симанов Ю. П.**, Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 6, 837—838

Образующийся при термич. разложении фторобериллата аммония тетрагон. BeF_2 (I), имеющий структуру низкотемпературного кристобалита, при 130° эндотермически превращается в кубич. форму (гранецентрированная решетка, *a* 6,78, кХ), аналогичную высокотемпературной форме кристобалита. В ряде случаев при нагревании I наблюдается эндотермич. эффект при 400°, но рентгенографически превращения в новую форму не обнаружено. I начинает плавиться при 545°, но основная масса I плавится при 740°; ступенчатость плавления I указывает на медленность превращения его модификаций. I должен рассматриваться как псевдооднокомпонентная система.
И. Рысс

10942. **Иодат двухвалентного свинца $Pb(JO_3)_2$.** **Старицкий, Уокер** (Lead diiodate, $Pb(JO_3)_2$. Staritzky Eugene, Walker Donald I.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 914 (англ.)

Получены кристаллографич. данные для $Pb(JO_3)_2$. Кристаллы ромбические; простые формы: {001}, {010} {110}, {130} {120}. Параметры решетки: *a* 5,60, *b* 16,70, *c* 6,09 A, ρ 6,50; Z = 4, ф. гр. *Pccn*. Показатели преломления (5893 A): n_X 2,15; n_Y 2,15; n_Z 2,18 ($X = c$; $Y = b$; $Z = a$); $2V_Z = 24°$; $r < v$. Приводятся значения *d* и *I* порошкограммы.
У. Андрес

10943. **Монохлортрифторид урана $UClF_3$.** **Старицкий, Дугласс** (Uranium monochlorotrifluoride, $UClF_3$. Staritzky Eugene, Douglass R. M.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1210—1211 (англ.)

Кристаллы $UClF_3$ получены четырьмя методами: 1) взаимодействием UF_3 с Cl при 350°; 2) взаимодействием UO_2F_2 с CCl_4 при 450°; 3) нагреванием UF_4 с UCl_4 в нейтральной атмосфере; 4) нагреванием UF_4 с CCl_4 в нейтральной атмосфере. Ни одним из этих методов не удалось получить гомогенный продукт. Хим. анализ образца, полученного по методу 2, дает (в вес. %): 70,6 U, 10,7 Cl и 20,3 F, что соответствует атомному отношению U : Cl : F = 1 : 1,01 : 3,60. Кристаллы пластинчатые {001} или дипирамидальные {111} с простыми формами {001} и {100}. Рентгенографич. данные: *a* 8,673, *b* 8,690, *c* 8,663 A, $\rho_{рент}$ 6,72, Z = 8, ф. гр. *Abam* или *Aba*2. Оптич. данные: n_p 1,727, n_m 1,745, n_g 1,757; $2V_p = 80 \pm 5°$.
Г. Гольдер

10944. **Карбонат уранила UO_2CO_3.** **Старицкий, Кромер** (Uranyl carbonate, UO_2CO_3. Staritzky Eugene, Cromer Don T.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1211 (англ.)

Карбонат UO_2CO_3 получен в результате взаимодействия UO_3 с H_2O и CO_2 в течение одной недели при т-ре 300°. Кристаллы в виде прямоугольных пластинок, параллельных {010} и вытянутых вдоль [001], принадлежат к ромбич. сингонии, к дипирамидальному виду симметрии. Плоскость спайности (010). Рентгенографически найдено: *a* 4,85, *b* 9,22, *c* 4,30 A, ρ 5,70, Z = 2, ф. гр. *Pmmn*. Приведены данные порошкограммы. Показатели преломления: n_p 1,70, n_m 1,716, n_g 1,795; $2V_g = 46°$.
Г. Гольдер

10945. **Пирофосфат четырехвалентного урана, UP_2O_7, ромбическая форма.** **Дугласс, Старицкий** (Uranium (IV) pyrophosphate, UP_2O_7, orthorhombic form. Douglass R. M., Staritzky Eugene), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1211—1212 (англ.)

Хорошо образованные, устойчивые на воздухе кристаллы ромбич. модификации UP_2O_7 получены из 87%-ного р-ра H_3PO_4 при 400°. Хим. состав образцов (в вес. %): 54,5 U, 14,9 P, что соответствует атомному отношению P : U=2,10. Рентгенографич. данные: *a* 11,526, *b* 12,810, *c* 7,045 A, ρ (изм.) 5,22, ρ (рент.) 5,26, Z = 8; ф. гр. *Pnam* или $Pna2_1$. Кристаллы имеют форму пластинок параллельных {010} с менее развитыми гранями {110} и {001}; плоскости спайности {010}, менее выражены {001} и {110}. Показатели преломления: n_p 1,734, n_m 1,791, n_g 1,796; $2V_p = 33\,^1/_2°$. Приведены значения *d* и *I* порошкограммы.
Г. Гольдер

10946. **Иодат четырехвалентного церия $Ce(JO_3)_4$.** **Старицкий, Кромер** (Cerium tetraiodate, $Ce(IO_3)_4$. Staritzky Eugene, Cromer Don T.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 913 (англ.)

Кристаллы $Ce(JO_3)_4$ тетрагон. простые формы: {001}, {100}; *a* 9,90, *c* 5,32 A, ρ 5,35, Z = 2, ф. гр. $P4_2/n$. Показатели преломления (λ 5893 A): n_m 2,06; n_g 2,19. Приведены значения *d* и *I* порошкограммы.
У. Андрес

10947. **Кристаллическая структура октагидрата хлорида цирконила и октагидрата бромида цирконила.** **Клирфилд, Вон** (The crystal structure of zirconyl chloride octahydrate and zirconyl bromide octahydrate. Clearfield Abraham, Vaughan Philip A.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 7, 555—558 (англ.)

Рентгенографич. исследование показало, что соединения $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (I) и $ZrOBr_2 \cdot 8H_2O$ (II) изоморфны. Параметры решетки: I *a* 17,08, *c* 7,69 A; II 17,65, 7,95 A; Z = 8, ф. гр. $P\,42_1c$. Структура I определена с помощью анализа проекций Паттерсона и Фурье на (001) и (010) с привлечением данных (*hke*) для II и применения метода условных (обобщенных) проекций Паттерсона и Фурье. Для структуры характерно наличие комплексной циркониловой группы $[Zr_4(OH)_8 \cdot 16H_2O]^{8+}$, в которой атомы Zr располагаются по углам слегка искаженного квадрата и связаны вдоль каждой стороны квадрата двумя группами OH — одна выше, а другая ниже плоскости Zr. Дополнительно с каждым атомом Zr связаны 4 молекулы H_2O таким образом, что 8 атомов O располагаются в виде искаженной квадратной антипризмы. Остальные молекулы H_2O и ионы галогена не связаны с Zr и удерживают циркониловые группы вместе. В связи с определенной структурой обсуждается природа р-ров соединений цирконила.
П. Павлов

10948. **Кристаллическая структура NbO_2F и TaO_2F.** **Фревель, Ринн** (The crystal structure of NbO_2F and TaO_2F. Frevel L. K., Rinn H. W.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 8, 626—627 (англ.)

Рентгенографически (метод порошка, излучение Cu-K_α, цилиндрич. G. E.-камера радиуса 71,8 *мм*, диффрактометр Норелко) исследованы TaO_2F (I) и NbO_2F (II), полученные выпариванием р-ра Ta и Nb в HF и последующим нагреванием при 250° в течение 1 часа. Параметры решетки: I *a* 3,896 A, $\rho_{(рент)}$ 6,51,

$\rho_{(эксп)}$ 5,99 ± 0,13, $Z = 1$, ф. гр. $Pm3m$ $B = 2{,}0$ A², $R = 0{,}113$; **II** *a* 3,902 A, $R = 0{,}095$. Разница между $\rho_{(рент)}$ и $\rho_{(эксп)}$ для I объяснена присутствием H_2O, обнаруженной спектроскопически. При уменьшении кол-ва H_2O в образце от 5,7 до 1,9% параметр решетки остается постоянным с точностью 0,0002 A. Отсюда авторы заключают, что I состоит из кристаллич. TaO_2F и аморфной фазы $TaOF_3 \cdot y\,H_2O$ $y = 2{,}7$ (зависит от т-ры и длительности высушивания); доля аморфной фазы 0,066. Координаты атомов: 1Ta (Nb) в 000, 2O и 1F в 00 ½. I и II изоструктурны $TiOF_2$ (РЖХим, 1956, 18566). Сравнением изоморфных или изоструктурных с I и II соединений типа $MO_{3-n}F_n$ найдено, что расстояние M — X почти не зависит от атомного номера металла и меньше, чем сумма ионных радиусов.
В. Глазков

10949. **Кристаллическая структура γ-AlOOH и γ-ScOOH. Миллиган, Мак-Эйти** (Crystal structure of γ-AlOOH and γ-ScOOH. Milligan W. O., McAtee J. L.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 3, 273—277 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование γ-AlOOH и γ-ScOOH (J. Phys. Chem., 1951, **55**, 497). Кристаллы изоморфны и относятся к ромбич. сингонии. Параметры решетки: AlOOH *a* 3,69, *b* 12,24, *c* 2,86, Z = 4, вероятная ф. гр. *Amam*, $\rho_{(рент)}$ 3,09, $\rho_{(изм)}$ 2,99; ScOOH 4,01, 13,01, 3,24 A, 4, *Amam*, 3,07, 3,02. Все атомы находятся в положениях 4 (*c*)0 *u* ¼. Параметры атомов (*u*): AlOOH Al —0,322, O 0,291, OH 0,080; ScOOH Sc —0,318, O 0,282, OH 0,071. Структура состоит из кислородных октаэдров с атомом металла в центре. Октаэдры соединяются общими ребрами в двойные слои, связанные между собой водородными связями. Расстояние O — O для водородной связи 2,70 и 2,72 A в AlOOH и ScOOH соответственно. Структура изоморфна структуре γ-FeOOH.
Л. Школьникова

10950. **Дигидрат йодида калия и свинца $KPbJ_3 \cdot 2H_2O$. Нарделли, Кавалька, Брайбанти** (Sul piombo-ioduro di potassio biidrato $KPbJ_3 \cdot 2H_2O$. Nardelli Mario, Cavalca Luigi, Braibanti Antonio), Ricerca scient., 1956, 26, № 6, 1886—1887 (итал.)

Рентгенографически установлены параметры решетки (*a* 10,10, *b* 22,41, *c* 4,56 A, ρ_4^{18} 4,21, $Z = 4$, ф. гр. D_{2h}^{16} или C_{2V}^{9}) желтых кристаллов $KPbJ_3 \cdot 2H_2O$, выделяющихся при медленном охлаждении смеси нагретых до 70—80° 10 *г* PbJ_2, 30 *г* KJ и 30 *г* H_2O.
Б. Каплан

10951. **Кристаллическая структура триклинного дигидрата пентатионата бария. Фосс, Хьомсланн** (The crystal structure of triclinic barium pentathionate dihydrate. Foss Olav, Tjomsland Olav), Acta chem. scand., 1956, 10, № 2, 288—297 (англ.)

Более подробное изложение ранее описанных результатов (РЖХим, 1956, 28274). Структура иона пентатионата такая же, как и в ромбич. модификации данного соединения: цепочка из атомов S не разветвлена и имеет *цис*-строение. Диэдрич. углы $S_{(1)}S_{(2)}S_{(3)}$—$S_{(2)}S_{(3)}S_{(4)}$ и $S_{(2)}S_{(3)}S_{(4)}$—$S_{(3)}S_{(4)}S_{(5)}$ равны соответственно 108° и 107°. Длина связи S—O в среднем 1,46 A. Каждый ион Ba окружен девятью атомами O : 6 атомов SO_3^- группы и 3 атома от молекул H_2O. Расстояние Ba — O в среднем 2,78 A. Одна молекула H_2O окружена двумя ионами Ba на расстояниях 2,89 и 2,66 A и образует две водородные связи с атомами O групп SO_3 (расстояния O — O 3,04 и 3,15 A, угол между направлением водородных связей 108°). Для структуры характерно слоистое строение ⊥ оси *c*. Атомы S разных слоев связаны между собой ван-дер-ваальсовыми силами с наименьшими расстояниями S — S 3,51, 3,57, 3,73, 3,74 A. Подробно сравнивается строение триклинной модификации со строением ромбич. модификации.
В. Пахомов

10952. **Кристаллическая структура дифенилтиосульфоната теллура. Эйум, Фосс** (The crystal structure of tellurium dibenzenethiosulphonate. Øyum Paul, Foss Olav), Acta chem. scand., 1956, 10, № 2, 279—287 (англ.)

Рентгенографически исследовалась структура $Te(S_2O_2 \cdot C_6H_5)_2$. Параметры решетки: *a* 14,46, *b* 11,18, *c* 10,48 A, $\rho_{(изм)}$ 1,88, $\rho_{(рент)}$ 1,86, $Z = 4$, ф. гр. *Pbcn*. Изучение проводилось методом Вейссенберга на излучении Cu-K_α. Координаты атомов определялись с помощью проекций Паттерсона и Фурье. Для строения молекулы характерно присутствие цепочки S — S — Te — S — S в *транс*-конфигурации со следующими значениями длин связей и валентных углов: $S_{(1)}$ — $S_{(2)}$ 2,08, $S_{(2)}$ — Te 2,41 A, $\angle S_{(1)}S_{(2)}Te$ 104°, $\angle S_{(2)}TeS'_{(2)}$ 97°, диэдрич. угол $S_{(1)}S_{(2)}Te$ — $S_{(2)}TeS_{(2)}$ 79 . Фенилсульфоновая группа имеет следующие длины связей и валентные углы: $S_{(1)}$ — $O_{(1)}$ 1,44, $S_{(1)}$ — $O_{(2)}$ 1,43, $S_{(1)}$ — $C_{(1)}$ 1,77 A, $\angle S_{(2)}S_{(1)}O_{(1)}$ 100° $\angle S_{(2)}S_{(1)}O_{(2)}$ 110°, $\angle S_{(2)}S_{(1)}C_{(1)}$ 104°, $\angle O_{(1)}S_{(1)}O_{(2)}$ 120°, $\angle O_{(1)}S_{(1)}C_{(1)}$ 106°, $\angle O_{(2)}S_{(1)}C_{(1)}$ 111°.
В. Пахомов

10953. **Элементарная ячейка и пространственная группа двойных оксалатов меди и аммония и меди и калия. Висвамитра, Сундара-Рао** (Unicell and space group of cupric ammonium and potassium oxalates. Viswamitra M. A., Sundara Rao R. V. G.), Current Sci., 1956, 25, № 4, 115 (англ.)

Рентгенографически (метод Вейссенберга, λ Cu-K_α) исследованы $Cu(NH_4)_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (I) и $CuK_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (II). Для I *a* 8,91, *b* 10,65, *c* 6,95 A, α 122° 35′, β 83° 52′, γ 109° 7′ ρ 1,94, Z = 2; ф. гр. $P\bar{1}$. Для II *a* 8,66, *b* 10,19, *c* 6,86 A, α 120° 41′, β 83° 52′, γ 110° 18′.
У. Андрес

10954. **Гексагидрат двойного сульфата гуанидина и алюминия. Кристаллографические данные. Вуд** (Guanidinium aluminum sulfate hexahydrate: crystallographic data. Wood Elizabeth A.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 7, 618—619 (англ.)

Гониометрически и рентгенографически исследованы кристаллы $C(NH_2)_3Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Простые формы: {11$\bar{2}$0}, {11$\bar{2}$1} {2$\bar{1}\bar{1}$0}, {0001}, {2$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$}, {11$\bar{2}\bar{1}$} и {2$\bar{1}\bar{1}$1}. Показатели преломления: $n_m = 1{,}5423$, n_p 1,4540. Параметры решетки: *a* 11,77; *c* 8,98 A, ф. гр. *P* 31 *m*.
У. Андрес

10955. **Рентгенографическое исследование октагидрата двойного сульфата церия и аммония. Бланден, Рера** (Étude radiocristallographique du sulfate double octohydrate de cérium et d'ammonium $(SO_4)_3Ce_2$, $SO_4(NH_4)_2$. Blandin Jean, Rérat Berthe), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 13, 1740—1742 (франц.)

Соединение $Ce_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$ (I) получено при медленном испарении в течение многих дней смеси р-ров соответствующих сульфатов. Рентгенографически измерены параметры решетки: *a* 8,82, *b* 19,01, *c* 6,71 A, β 97° 30′, $\rho_{(изм)}$ 2,54, Z = 2, ф. гр. $P\,2_1/a$. При кристаллизации в магнитном поле обнаружено явление двойной ориентировки кристаллов I. Приведены значения *d* и *I* порошкограммы.
Г. Гольдер

10956. **Строение дигалогенидов-диаминов кобальта. Бокий Г. Б., Малиновский Т. И., Аблов А. В.**, Кристаллография, 1956, 1, № 1, 49—52

Рассматривается вопрос о строении продуктов присоединения двух аминов к галогенидам 2-валентного кобальта. Проведено рентгенографич. определение кристаллич. структуры $CoCl_2 \cdot 2n\text{-}H_2NC_6H_4CH_3$. Кристаллооптич. данные: кристаллы 2-осные, $2V \approx 90°$; показатели преломления n_g=1,701, n_m=1,652, n_p=1,610. Параметры решетки: *a* 12,3, *b* 4,59, *c* 26,1, β 93°45′, $\rho_{(рент)}$ 1,55, $\rho_{(изм)}$ 1,483, ф. гр. *I*2/*a*. Съемки проводились методами колебания и рентгенгониометра на излучении Mo-K_α. Координаты атомов определены построением проекций и сечений Паттерсона. Межатомные расстояния: Co — Cl 2,24, Co — N 1,92, N — $C_{(1)}$ 1,38, Cl — Cl 3,70, Cl — N 3,40, N — N 3,15 A. Валентные углы: Cl — Co — N 109°, Cl — Co — Cl 111°, N—Co—N 111°, Co — N — $C_{(1)}$ 102°. Структура является молекулярной. Атом Co находится в центре почти правильного тетраэдра, две вершины которого заняты атомами Cl и две — атомами N. Связи Co — Cl и Co — N предпочтительно ковалентные. Тетраэдрич. строение следует, по мнению авторов, приписать и другим продуктам типа CoX_2A_2 синего цвета. Авторы утверждают, что α- и β-модификации комплексных соединений Co (2+) (синие и фиолетовые) не являются *цис*- и *транс*-изомерами. Фиолетовым модификациям, вероятно, надо приписать цепочечную структуру с координационным числом 6. Л. Школьникова

10957. Наблюдения над гидрогетеролитом. Мак-Андрю (Observations on hydrohetaerolite. McAndrew John), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 3-4, 268—275 (англ.)

Гидрогетеролит из Лидвилл (Колорадо, США) в виде радиально-лучистых агрегатов из тонкоигольчатых кристаллов подвергнут рентгеновскому, микроскопич. (в отраженном свете) и термич. исследованию. Получены рентгенограммы вращения и вейссенбергограммы (нулевая и первая слоевые линии) при вращении вдоль оси волокна, лауэграммы и порошкограмма. Рентгенографически установлена тетрагональная симметрия, ф. гр. *I*4/*amd*, *a* 5,73₅, *c* 9,00₅ A; Z=4 $(HZnMn_{2-x}O_4)$ при $x \approx 0{,}4$. Структура дефектна в отношении катионов. При нагревании происходит разложение на окислы с последующим образованием из них при более высоких т-рах гетеролита $ZnMn_2O_4$. Это указывает на то, что гидрогетеролит является самостоятельным минер. видом. Описывается метод уточнения уд. веса волокнистых минералов, который для гидрогетеролита дает 4,3 ± 0,3. В. Франк-Каменецкий

10958. Кристаллическая структура амезита. Стейнфинк, Брантон (The crystal structure of amesite. Steinfink Hugo, Brunton George), Acta crystallogr., 1956, 9, № 6, 487—492 (англ.)

Структурный анализ амезита выполнен на материале из различных областей. Оптич. свойства: n_x 1,597, n_y 1,600, n_z 1,615, 2*V* 10°—14° (двуосность гексагональных кристаллов объяснена внутренними напряжениями). Кристаллы сдвойникованы: шесть сегментов объединены по {10$\bar{1}$0}. С несдвойникованного кристалла размером 0,1 × 0,1 × 0,2 *мм* получены вейссенбергограммы и прецессионные рентгенограммы с использованием излучения Cu-K_α и Mo-K_α. Параметры решетки: *a* 5,31, *c* 14,04 A, Z = 2, ф. гр. *P*6₃; идеальная ф-ла минерала $(Mg_2Al)(SiAl)O_5(OH)_4$. Получены проекции ρ (0*kil*) и ρ (*hki*0), из которых найдены координаты атомов. Межатомные расстояния (в A) и валентные углы: $Si_{(1)} - O_{(1)}$ 1,71, $Si_{(1)} - O_{(3)}$ 1,67, Mg — OH 2,04, O ... O 2,72 (в тетраэдре), $O_3 \ldots H \ldots O$ 2,97, $O_{(1)} - Si - O_{(3)}$ 110°, $O_{(3)} - Si - O_{(3)}$ 109°, $Si - O_{(3)} - Si$ 133°. Амезит является гидросиликатом Mg и Al, возможно, с некоторым замещением Mg в октаэдрич. позициях на Fe. Последовательность атомных слоев в направлении *c*-оси в сложном слое структуры амезита такая же, как у каолинитов; слои удерживаются водородными связями длиной 2,97 A. Тетраэдрич. позиции заполнены Si и Al в равных кол-вах, октаэдрич. положения все заняты. Два соседних слоя в амезите повернуты друг относительно друга на 60° вокруг оси 6, проходящей через два эквивалентных атома Si. Опровергается возможность развития из амезита при 700° оливиновой фазы (Brindley G. W. и др., Acta crystallogr., 1951, 4, 552). Нагревание минерала вызывает лишь разупорядочение слоев, что на порошкограмме выражается в расширении линии, соответствующей межплоскостному расстоянию 2,8 A (принята ранее за линию фаялита). Г. Сидоренко

10959. Расположение атомов в кристаллах волластонитовой группы метасиликатов. Бургер (The arrangement of atoms in crystals of the wollastonite group of metasilicates. Buerger M. J.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1956, 42, № 3, 113—116 (англ.)

Предварительное сообщение о повторном исследовании структур минералов группы волластонита с целью уточнения координат атомов. Новые данные получены по прецессионным и де Йонг Боумана-рентгенограммам. Параметры решетки определены для пектолита $NaHCa_2Si_3O_9$ (I), волластонита, $CaSiO_3$ (II) и бустамита $CaMn(SiO_3)_2$ (III). Для III выбрана ячейка, аналогичная I и II, но с удвоенными значениями *a* и *c*. Поэтому структура III рассматривается как сверхструктура II и как двойная соль $CaSiO_3 \cdot MnSiO_3$. Структуры I и II определены методом прямой расшифровки проекций Паттерсона. Структура волластонитового типа содержит (SiO_3)-цепочки, параллельные *b*-осям кристалла. Форма цепочек отлична от пироксеновой. Они состоят из групп Si_2O_7, имеющих плоскость симметрии между Si — O-тетраэдрами и связанными с ними единичными тетраэдрами. Атомы Ca в структуре II трех сортов: $Ca_{(1)}$ и $Ca_{(2)}$ имеют правильное октаэдрич. окружение, три ребра октаэдра параллельны {001}. $Ca_{(3)}$ имеет трех ближайших соседей на расстоянии, равном Ca — O в правильных октаэдрах, три других атома O находятся от $Ca_{(3)}$ на расстоянии, превышающем сумму ионных радиусов. В I положения $Ca_{(3)}$ заняты Na. Координационный полиэдр $Ca_{(3)}$ — тригональная пирамида, имеющая общие ребра с октаэдрами $Ca_{(1)}$ и $Ca_{(2)}$. Длины осей *a* и *c* I и II очень близки, оси *b* значительно короче у I, что является следствием сближения $O_{(3)}$ и $O_{(4)}$ соседних Si — O-тетраэдров и возникновения между ними водородной связи. Г. Сидоренко

10960. Элементарная ячейка и пространственная группа барилита. Смит (Unit cell and space group of barylite. Smith J. C.), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 5—6, 512—513 (англ.)

Рентгенографически (метод Вейссенберга, λ Cu-K_α) определены параметры решетки кристаллов барилита $(Be_2BaSi_2O_7)$ из Франклина: *a* 9,80, *b* 11,65, *c* 4,71 A, ф. гр. *Pnma*. Приводятся величины *d* и *I* порошкограммы. Результаты сравниваются с данными для барилита из Ленгбан, Швеция (Ygberg E. R., Geol. Fòr. Förh., Stockholm, 1941, 134, 394). У. Андрес

10961. Идентификация глинистых минералов при помощи рентгенографического анализа. Бриндли (Identification of clay minerals by X-ray diffraction analysis. Brindley George W.), Bull. Div. Mines. Dept Natur Resources. State Calif., 1955, № 169, 119—129 (англ.)

изложены основные принципы и методы рентгенографич. идентификации глинистых минералов.

В. Франк-Каменецкий

10962. **Закономерно переслаивающийся монтмориллонит-хлорит.** **Эрли, Бриндли, Мак-Вей, Ванден-Хёвел** (A regularly interstratified montmorillonite-chlorite. Earley J. W., Brindley G. W., McVeagh W. J., Vanden Heuvel R. C.), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 3-4, 258—267 (англ.)

Приводятся данные рентгеновского, термич. и хим. исследования смешанно-слойного глинистого минерала, состоящего из закономерно переслаивающихся слоев монтмориллонита и хлорита, который был обнаружен как преобладающий глинистый минерал Иетской формации (округ Вард, Техас, США). Рентгеновское исследование природного материала на диффрактометре выявляет наибольшее межплоскостное расстояние ~29 A и достаточно хорошо проявляемую последовательность базальных межплоскостных расстояний. После обработки глицерином и нагревания монтмориллонитовые слои соответственно расширяются и сжимаются, как у типичного монтмориллонита, а хлоритовые слои дают изменение интенсивности рефлексов, как у хлоритов. Распределение электронной плотности, перпендикулярное (001), указывает на наличие в данном случае закономерного переслаивания слоев хлорита и монтмориллонита. Обезвоживание и дифференциальный термич. анализ дают кривые, которые могут быть объяснены наличием смеси монтмориллонита и хлорита. Хим. анализ (в %): SiO_2 43,1, Al_2O_3 16,6, Fe_2O_3 6,32, TiO_2 0,73, MnO 0,03, P_2O_5 0,26, CaO 0,94, MgO 17,65, Na_2O 0,52, K_2O 2,72, CO_2 0,81, H_2O 7,40, C 3,40, S 0,00, сумма 100,48. Повышенное содержание MgO указывает на присутствие хлорита, а щелочи — на K-монтмориллонит и слюдистый материал. Обсуждается вопрос о номенклатуре такого образования.

В. Франк-Каменецкий

10963. **Исправление. |О структуре кристаллической B′-формы *н*-пентадекановой кислоты и о структуре кристаллической B-формы стеариновой кислоты.** **Сидов** (On the structure of the crystal form *B′* of *n*-pentadecanoic acid: correction. Sydow Erik), Acta crystallogr., 1955, 8, № 12, 846 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 39562; 1956, 35104

10964. **Кристаллическая структура 14-гептакозанола.** **Уэлш** (The crystal structure of 14-heptacosanol. Welsh H. K.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 1, 89—90 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование вторичного спирта $C_{27}H_{56}O$, интересного своими диэлектрич. свойствами, зависящими от способа приготовления. (Meakins R. J., Sack R. A., Austral. J. Scient. Res., 1951, A4, 213). Кристаллы (т. пл. 82°) в виде пластинок (001) получены испарением р-ра ксилола при комнатной т-ре. Параметры решетки: *a* 8,14, *b* 4,95, *c* 73,2 A, β 104°, Z=4, ф. гр. $P2_1/c$, $\rho_{(рент)}$ 0,91, $\rho_{(изм)}$ 0,90. Съемки проводились методом вращения и эквинаклонного рентгенгониометра на излучении Cu с Ni-фильтром. Знаки структурных амплитуд определялись применением теории субячейки (Vand V., Acta crystallogr., 1951, 4, 104, 465). Рассчитывалась проекция электронной плотности (010). Молекулы связаны системой водородных связей длиной 2,75 A, образующих плоский зигзаг с углом O — O — O 130°. Связь C — O параллельна плоскости проекции, угол C — O — O равен приблизительно 105°, так что вокруг атома O образуется искаженная тетраэдрич. упаковка. Углеводородные зигзаги наклонены к плоскости проекции на 55—60°.

Л. Школьникова

10965. **Кристаллическая структура гидрофумаратов калия и рубидия.** **Гупта** (The crystal structures of potassium and rubidium hydrogen fumarates. Gupta M. P.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 3, 263—265 (англ.)

Рентгенографическое изучение гидрофумаратов K (I) и Rb (II) показало, что они не изоморфны. Параметры решетки: I *a* 8,64, *b* 7,48, *c* 6,96 A, α 78,1°, β 112,9°, γ 107,9°, ф. гр. $P\bar{1}$; II *a* 7,55, *b* 8,15, *c* 7,41 A, α 75,0°, β 106,8°, γ 101,5°, ф. гр. $P\bar{1}$. Структура II определена благодаря наличию тяжелого атома, а затем уточнена методом разностного синтеза Фурье. Структура I определена с помощью предположения, что ионы K занимают положения, аналогичные положениям Rb в II. Координаты легких атомов не приведены. В результате исследования найдено, что оба соединения содержат кристаллизационную фумаровую к-ту. В элементарной ячейке содержатся два иона металла и $(C_4H_2O_4^{2-} + 2C_4H_4O_4)$ или $(2C_4H_3O_4^- + C_4H_4O_4)$. Молекула фумаровой к-ты и фумарат-ион имеют плоское строение и *транс*-конфигурацию. В обеих структурах ион металла окружен 7 атомами O : Rb — O 2,88—3,09 A, K — O 2,65—2,89 A. Молекулы связаны короткими водородными связями в пересекающиеся цепи, между которыми существуют лишь ван-дер-ваальсовы силы. Расположение цепей в пространстве различно для I и II. В. Пахомов

10966. **Кристаллическая структура моноклинной формы *н*-гексатриаконтана.** **Ширер, Ванд** (The crystal structure of the monoclinic form of *n*-hexatriacontane. Shearer H. M. M., Vand V.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 4, 379—384 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллич. структуры моноклинной формы $C_{36}H_{74}$. Параметры решетки: *a* 5,57, *b* 7,42, *c* 48,35 A, β 119°6′, Z = 2, ф. гр. $P2_1/a$. Съемки проводились методами вращения, колебания и рентгенгониометра на излучении Cu-K_α с Ni-фильтром. Знаки структурных амплитуд определялись путем применения теории субячейки. Параметры решетки субячейки: *a* 4,945, *b* 7,42, *c* 2,546 A, ф. гр. *Pbnm*. Углеводородная цепь правильно периодична в пределах ошибки опыта, со средним межатомным расстоянием C — C 1,534 ± 0,006 A и углом связи 112°1′ ± 21′. Эти результаты получены из проекций электронной плотности. Л. Школьникова

10967. **Структура 4,5-диметилфталевого тиоангидрида.** **Элес** (The structure of 4-5 dimethyl phthalic thio-anhydride. Eeles W. T.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 4, 365—367 (англ.)

Исследовалась структура 4,5-диметилфталевого тиоангидрида, принадлежащего к моноклинной сингонии с параметрами решетки: *a* 4,08, *b* 13,6, *c* 16,7, β 92°, $\rho_{(изм)}$ 1,348. $\rho_{(рент)}$ 1,365, Z = 4, ф. гр. $P2_1/c$. Изучение проведено методом Вейссенберга на излучении Cu-K_α. Модель структуры определена с помощью проекций функций Паттерсона и уточнена построением Фурье- и разностных Фурье-синтезов. Строение молекулы показано на рисунке. Межмолекулярные расстояния соответствуют ван-дер-ваальсовым радиусам.

В. Пахомов

10968. **Кристаллографическое изучение бромида арсония $(C_{21}H_{19}As_2)Br$.** **Шаффер** (Crystallographic study of an arsonium bromide, $(C_{21}H_{19}As_2)Br$. Schaffer W.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 4, 401—404 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование $C_{21}H_{19}As_2Br$ с целью определения структурной ф-лы молекулы

Триклинные кристаллы $C_{21}H_{19}As_2Br$ получены кристаллизацией из смеси этилового и метилового спиртов с водой и содержат ($C_2H_5OH + H_2O$) или $2CH_3OH$ на 1 молекулу $C_{21}H_{19}As_2Br$. Параметры решетки: *a* 12,4, *b* 7,8, *c* 12,0 A; α 107°, β 96°, γ 92°, $Z = 2$, ф. гр. $P\bar{1}$. Положение тяжелых атомов найдено из проекций Фурье (100) и (010); знаки соответствующих рефлексов определены прямым методом. Атомы Br и As удалось различить по межатомным расстояниям, ожидаемым по стереохимии молекул. Атомы C выявились на разностной проекции Фурье (010). Полученные данные показывают, что молекула $C_{21}H_{19}As_2Br$ имеет строение типа *б*. Молекулы спирта располагаются в пустотах структуры. Е. Шугам

10969. *м*-Аминофенол (3-аминофенол). Крц, Хинч (*m*-Aminophenol (3-aminophenol). Krc John, Jr, Hinch Ralph, Jr), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 137 (англ.)

Получены кристаллографич. данные для *м*-$C_6H_4 \cdot (OH)(NH_2)$. Кристаллы ромбические; простые формы: {010}, {001}, {011}, {120}. Параметры решетки: *a* 8,31, *b* 11,23, *c* 6,12 A, ρ 1,275, $Z = 4$. Показатели преломления (5893 A; 25°): n_p 1,583; n_m 1,666; n_g 1,775; $2H = 97°$; $2V = 87°$; $r > v$. Т-ра плавления кристаллов 122°. У. Андрес

10970. Рентгенографическое исследование производных 1,4-дитиана. Эберхард (Röntgenographische Untersuchungen an 1,4-Dithianderivaten. Eberhard E.), Anz. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl., 1955, **92**, № 1—15, 157—158 (нем.)

Рентгенографически определены параметры решетки и ф. гр. двух модификаций диацетата 2,5-диокси-1,4-дитиана: низкотемпературной (**I**) и высокотемпературной (**II**). Для I: *a* 14,97, *b* 6,69, *c* 5,36 A, β 98°, ρ 1,45, $Z = 2$, ф. гр. $P2_1$ или $P2_1/m$. Для II: *a* 14,67, *b* 6,68, *c* 5,38 A, β 92°, ρ 1,48, $Z = 2$, ф. гр. $P2_1/n$. У. Андрес

10971. Изостеризм и фурье-трансформации молекулы. Определение кристаллической структуры 2,4-диоксибензойной кислоты с помощью структуры 2-окси-4-аминобензойной кислоты. Джакомелло, Ликуори, Рипамонти (Isosterism and molecular Fourier transform: crystal structure determination of 2-4-dihydroxybenzoic acid as related to that of 2-hydroxy-4-aminobenzoic acid. Giacomello G., Liquori A. M., Ripamonti A.), Nature, 1956, **177**, № 4516, 944—945 (англ.)

Предложен метод определения кристаллич. структуры органич. соединения с помощью Фурье-трансформации (РЖХим, 1956, 35081), если известна структура изостерного ему соединения. Метод проиллюстрирован на примере определения кристаллич. структуры 2,4-диоксибензойной к-ты по Фурье-преобразованию молекулы 2-окси-4-аминобензойной к-ты (РЖХим, 1955, 36750). В. Пахомов

10972. Уточнение кристаллической структуры амида янтарной кислоты. Дейвис, Пастернак (A refinement of the crystal structure of succinamide. Davies David R., Pasternak R. A.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 4, 334—340 (англ.)

Уточнялась структура амида $C_4H_8N_2O_2$, который образует моноклинные кристаллы с параметрами: *a* 6,932, *b* 7,994, *c* 9,878 A, β 102°28′, $Z = 4$, ф. гр. $C2/c$. Исследование проводилось методом вращения и Вейссенберга на излучении Mo-K_α и Cu-K_α. Модель структуры принята на основе литературных данных (РЖХим, 1954, 32069). Уточнение проводилось построением трехмерных синтезов Фурье и методом наименьших квадратов. Молекула плоская с межатомными расстояниями (в A): $C_{(1)}—C_{(1)}$ 1,501, $C_{(1)}—C_{(2)}$ 1,512, $C_{(2)}—N$ 1,333, $C_{(2)}—O$ 1,238 и валентными углами: $C_{(1)}—C_{(1)}—C_{(2)}$ 113°54′, $C_{(1)}—C_{(2)}—N$ 115°36′, $C_{(1)}—C_{(2)}—O$ 122°23′, $N—C_{(2)}—O$ 122°2′. Связи N—H, вероятно, лежат в одной плоскости с тяжелыми атомами молекулы и имеют валентные углы со связью C—N ∼ 120°. Молекулы образуют слои, почти параллельные (100) при $x = {}^1/_4$ и ${}^3/_4$. В слоях молекулы связаны водородными связями NH... O. Каждая NH_2-группа образует с двумя соседними молекулами две одинаковые водородные связи под углом 120° к связи C—N и с расстоянием N... O 2,942 и 2,939 A. Расстояние между слоями молекул 3,385 A. Упаковка молекул в этой структуре весьма неплотная. В. Пахомов

10973. Параметры решетки и пространственные группы L-цистина, хлоргидрата L-цистина и бромгидрата L-цистина. Стейнрауф, Дженсен (Unit-cell parameters and space groups for L-cystine, L-cystine hydrochloride and L-cystine hydrobromide. Steinrauf L. K., Jensen L. H.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 6, 539 (англ.)

Рентгенографически (метод Вейссенберга, на излучении Cu-K_α) определено: L-цистин (**I**): *a* 5,42, *c* 56, 08 A, γ 120°, ρ 1,677, Z = 6, ф. гр. $P6_122$ или $P6_522$; хлоргидрат I: *a* 18,61, *b* 5,25, *c* 7,23 A, β 103,6°, ρ 1,520, Z = 2; ф. гр. $C2$; бромгидрат I: *a* 17,85; *b* 5,35, *c* 7,48 A, ρ 1,870, $Z = 2$, ф. гр. $P\ 2_122_1$. У. Андрес

10974. Рентгеноструктурное исследование метиленового голубого красителя. Жданов Г. С., Звонкова З. В., Воронцова Л. Г., Кристаллография, 1956, **1**, № **1**, 61—65

Проведено исследование кристаллич. структуры метиленового голубого красителя $[(C_{16}H_{18}N_3S)^+Cl^- \cdot nH_2O$, который кристаллизуется в виде длинных иголок темно-синего цвета с металлич. отливом. Уточнялись параметры решетки: *a* $9{,}68_6$, *b* $31{,}86_9$, *c* $7{,}07_4$ A, β 97°11′. По данным F^2-рядов и с помощью изоморфного замещения атома Cl на атом Br построена проекция электронной плотности на плоскость (001). В результате ее получена принципиальная модель структуры в проекции (001), подтвержденная геометрич. анализом. Ближайшее расстояние S—Cl, равное в проекции 2,8 A, значительно превышает длину ковалентной связи, что является подтверждением ионной модели структуры. Установлено, что ближайшим атомом комплексного иона к галоиду является атом S, а не метильные группы, как указывалось ранее (Taylor W. H., Z. Kristallogr., 1935, **A91**, 450—460). Это объяснено сосредоточиванием положительного заряда на атоме S. Предположение Тейлора об изоструктурности йодида и хлорида метиленового голубого красителя не подтвердилось. Л. Школьникова

10975. Арицин. Роз, Ван-Кемп (Aricine. Rose Harry A., Van Camp Ann), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 6, 1054 (англ.)

Получены кристаллографич. данные для алкалоида арицина. Кристаллы ромбические; простые формы {11$\bar{1}$} и {110}. Параметры решетки: *a* 14,16, *b* 14,70, *c* 9,27 A, ρ 1,301, $Z = 4$. Показатели преломления (5893 A; 25°): n_p 1,52; n_m 1,694; n_g 1,710; $2V = (—)$ 30,5°; $2E = (—)$ 53°; $r > v$. Т-ра плавления кристаллов 185—188°. Приводятся значения *d* и *I* порошкограммы. У. Андрес

10976. Расщепление слоевых линий на рентгенограммах волокон со спиральной структурой. Структура вируса табачной мозаики. Франклин, Клаг (The splitting of layer lines in X-ray fibre diagrams of helical structures: application to tobacco mosaic virus. Franklin Rosalind E., Klug A.),

Acta crystallogr., 1955, 8, № 12, 777—780 (англ.)

Проанализировано выражение для структурного множителя спиральной молекулы, полученное ранее (Cochran W. и др., Acta crystallogr., 1952, 5, 581). Рассмотрен случай отсутствия простой кратности в величине витка спирали и проекции структурной единицы на ось спирали. Показано, что в случае усреднения положения молекул относительно направления осей спиралей интенсивность должна определяться произведением бесселевых функций одного и того же порядка. Все это должно привести к небольшому смещению некоторых максимумов со слоевых линий, т. е. к расщеплению слоевых линий. Такие эффекты наблюдаются на рентгенограммах вируса табачной мозаики (I). Согласно данным, полученным ранее (Williams R. C., Steere R. L., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2057), молекула I имеет длину 3000 A, поперечное сечение 150 A и представляет собой гигантскую спираль. По спиральной линии расположены белковые субструктурные единицы, образующие молекулу. Анализ полученных данных показывает, что для нормального штамма характерно наличие 31,05±0,01 структурных единицы в одном периоде (три оборота спирали), а для слабого штамма 31,02 ± 0,01 структурных единицы в периоде. Наблюдаемая разница указывает на возможность небольших сдвигов структурных белковых единиц друг относительно друга. Наличие таких небольших сдвигов можно объяснить тенденцией к образованию слабых связей между единицами соседних витков спиралей. Согласно рентгенографич. данным, структурные белковые единицы могут иметь форму клина высотой ∼ 23 A. Н. Андреева

10977. Применение гармонического анализа в электронографии для исследования распределения потенциала в кристаллической решетке. А у л е й т н е р (Zastosowanie analizy harmonicznej w elektronografii do badań rozkładu potencjału w sieci krystalicznej. A u l e y t n e r J u l i a n), Postępy fiz., 1956, 7, № 2, 183—192 (польск.)

Обзор. Библ. 10 назв. Г. Гольдер

10978. Электронографическое исследование криптогалита. В а й н ш т е й н Б. К., С т а с о в а М. М., Кристаллография, 1956, 1, № 3, 311—320

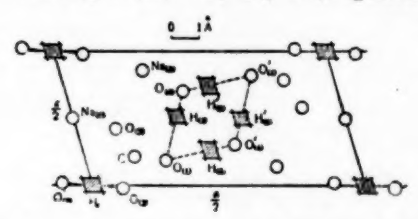
Методом построения рядов Фурье-потенциала по электронографич. данным исследовано положение атомов H в структуре криптогалита $(NH_4)_2SiF_6$. Период решетки *a* 8,35 кX. Определение положений атомов Si, F, N подтвердило прежние рентгеновские данные. На проекциях и трехмерном сечении Фурье-потенциала выявлено положение атомов H. Тетраэдрич. группы NH_4 распределены статистически в шести положениях, в каждом из которых вершины тетраэдра — атомы H направлены к четырем из 12 окружающих группу NH_4 атомов F. Ф. гр. *Fm3m*. Анализ формы и высоты пиков потенциала Si и F указывает на положит. ионизацию Si и отрицательную F. Резюме авторов

10979. Электронограммы от CuO. К а у л и (Electron diffraction patterns of CuO. C o w l e y J. M.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 4, 422 (англ.)

Дискуссионная статья. См. также РЖХим, 1955, 45353; 1956, 42409. Э. Гилинская

10980. Нейтронографическое изучение полуторного карбоната натрия. Б е й к о н, К е р р и (A neutron-diffraction study of sodium sesquicarbonate. B a c o n G. E., C u r r y N. A.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 1, 82—85 (англ.)

Нейтронографически изучен природный минерал $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ (I) с целью более подробного исследования короткой водородной связи, проходящей через центр симметрии (Brown C. J. и др., Acta crystallogr., 1949, 2, 167), и нахождения конфигурации атомов в молекуле H_2O. Размер кристалла $(3 \times 4 \times 11)$ *мм*³, λ нейтронов 0,81 A; на двух различных спектрографах (Bacon G. E. и др., J. Scient. Instrum., 1950, 27, 330; РЖХим, 1956, 39975) получено 225 рефлексов типа *h0l*. Вводилась поправка на вторичную экстинкцию. Кристаллы I относятся к моноклинной сингонии, ф. гр. *C2/m*, *a* 20,41, *b* 3,49, *c* 10,31, β 106,3°. Положение



атомов H определено по проекции плотности нейтронного рассеяния вдоль [010] и с помощью дифференциального синтеза: $H_{(0)}$ (0,0, 0,0), $H_{(1)}$ (0,192, 0,259) и $H_{(2)}$ (0,240, 0,137). Положение остальных атомов практически совпало с определенными рентгенографически (см. первую ссылку). При этом $R = 11,0\%$. Межатомные расстояния: $O_{(1)} - O_{(4)}$ 2,76, $O_{(1)} - O'_{(4)}$ 2,78, $O_{(2)} - O'_{(2)}$ 2,50, $O_{(4)} - H_{(1)}$ (внутри молекулы) 1,03, $O'_{(4)} - H_{(2)}$ 0,99 A; отмечается совпадение этих величин с найденными в структуре льда. Угол H — O — H приблизительно тетраэдричен. Контуры электронной плотности атома H вытянуты вдоль связи O — O. Р. Озеров

10981. Нейтронографическое изучение систем гафний — водород и титан — водород. С и д х у, Х и т о н, З а у б е р и с (Neutron diffraction studies of hafnium — hydrogen and titanium — hydrogen systems. S i d h u S. S., H e a t o n L e R o y, Z a u b e r i s D. D.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 7, 607—614 (англ.)

Нейтронографич. исслед. системы Hf — H и Ti — H с целью кристаллохим. изучения промежуточных фаз и получения данных для определения состояния H в фазах. Для уменьшения фона некогерентного рассеяния вместо H применялся D. Образцы дейтеридов готовились нагреванием при 1000° в кварцевой трубке обезгаженных тонких кусочков металла с определенным кол-вом D_2. Описан метод получения нейтронограмм. Система Hf — H изучена ранее рентгенографически (Sidhu S. S., McGuire J. S., J. Appl. Phys., 1952, 23, 1257). Нейтронографически определена структура 2 фаз: $HfD_{1,628}$ (I) — кубич. гранецентрированная ячейка типа CaF_2, *a* 4,681 A; наименьшие расстояния Hf — Hf 3,309A (на 3,5% больше, чем в металле), Hf — D 2,026 A; структура типично дефектная; $HfD_{1,983}$ (II) — тетрагон. гранецентр., *a* 4,887, *c* 4,345. Переход от I к II связан с уменьшением расстояния Hf — Hf до 3,270A; при этом предполагается, что сила связи растет, на что указывает увеличение характеристич. т-ры θ и частоты колебания атомов ν. Отмечается сходство систем Hf — H и Zr — H. В системе Ti—H определена структура фазы $TiD_{1,971}$, оказавшейся аналогичной I, *a* 4,440A. Предполагается, что большая стабильность кубич. фазы в системе Ti — H (установленная по сравнению физ. констант θ и ν с I) является причиной отсутствия тетрагон. фазы в этой системе. Показано, что в структуре гидридов размер «пустот» таков, что водород может помещаться в них в виде ионов. Р. Озеров

10982. Антиферромагнитная структура α-марганца и изучение магнитной структуры β-марганца. К а с п е р, Р о б е р т с (Antiferromagnetic structure

of α-manganese and a magnetic structure study of β-manganese. Kasper J. S., Roberts B. W.), Phys. Rev., 1956, 101, № 2, 537—544 (англ.)

Нейтронографич. изучена магнитная структура α-Mn (I) и β-Mn (II). Подтверждены определенные рентгенографически структуры I (Bradley A. J., Thewlis J., Proc. Roy. Soc., 1927, A115, 456) и II (Preston G. D., Phil. Mag., 1928, 5, 1198). Предполагается следующая ориентация моментов в структуре I (сначала указана для положений $(000)^+$, а затем для $(^1/_2\ ^1/_2\ ^1/_2)^+$): I 1 (a)↓, 1 (a)↑; II 4(c)↓, 4(c)↑; III 12(g)↓, 12(g)↑; IV хаотически. В отношении величин магнитных моментов различных атомов Mn найдены 2 возможности: I и II —1,54 или 2,50; III — 3,08 или 1,70 μ_B. Анализ нейтронограмм при различных т-рах (комнатной и 4,2°K) не позволил установить упорядочения в расположении магнитных моментов: ни одна из рассмотренных моделей не дала совпадения с экспериментом. Предполагается отсутствие подобного упорядочения в II. Отмечается важность двух факторов в отношении магнитной структуры: 1) влияние межатомного расстояния на обменное взаимодействие и отсюда на ориентацию моментов и 2) геометрия атомной структуры. В соответствии с этим авторы нашли, что при расстоянии Mn — Mn ⩽ 2,37 A нет тенденции к упорядочению ориентации моментов атома, при расстояниях Mn—Mn от 2,49 до 2,82 A характерна антипараллельная ориентация и при ⩾ 2,96 — параллельная. Р. Озеров

10983. **Вращение ионов CN^- в кристаллах KCN. Матье** (Rotation des ions CN^- dans les cristaux de KCN. Mathieu Jean-Paul), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, 79, № 1—3, 96—101 (франц.)

Исследованием поляризации линий комб. расс., вызванной ионами CN^- в куб. кристаллах KCN, найдено прогрессирующее разупорядочение ориентации ионов CN^- при повышении т-ры от —100° до комнатной т-ры. Резюме автора

10984. **Квантовая теория сцепления в твердых телах. Лёвдин** (Quantum theory of cohesive properties of solids. Löwdin Per-Olov), Advances in physics, 1956, 5, № 17, 1—3 (англ.)

Обзор квантовомеханич. методов расчета энергетич. спектра и энергии сцепления различных твердых тел. Библ. 230 назв. Ш. Коган

10985. **Вариационный принцип для волновой функции электронов в кристаллах. Дженкинс, Пинчерл** (A variation principle for electronic wave functions in crystals. Jenkins D. P., Pincherle L.), Philos. Mag., 1954, 45, № 360, 93—99 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 1170.

10986. **О состоянии твердого водорода. Томита** (On the state of solid hydrogen. Tomita Kazuhisa), Proc. Phys. Soc., 1955, A68, № 3, 214—228 (англ.)

На основе полуклассич. теории описывается связанное вращение молекул H_2 в твердой фазе. При наиболее низких т-рах порядок величины барьера вращения молекулы из различных экспериментов оценен равным ~4°K, причем результаты оценки удовлетворительно согласуются друг с другом. Потенциальная энергия и анизотропия для случая чистого ортоводорода вычислена, исходя из различных типов межмолекулярных сил, определенных квантовомеханически. Н. Черноплеков

10987. **Причина колебаний состава гексагонального сульфида никеля. Лаффитт** (Origine des variations de composition du sulfure de nickel hexagonal. Laffitte Marc), C. r. Acad. sci., 1956, 243, № 1, 58—61 (франц.)

Исследован тип дефектов решетки, обусловливающий отклонения от стехиометрич. состава в сторону избытка S у гексагонального NiS (РЖХим, 1956, 60852), полученного двухмесячной прокалкой смеси Ni с S при 600° и давл. < 10^{-4} *мм* рт. ст. Проведено сравнение измеренных и рассчитанных плотностей. Плотности измерены микропикнометрич. методом, расчетные плотности найдены из определений параметров решеток для составов от $Ni_{1,000}S$ до $Ni_{0,943}S$. На основании сравнения полученных результатов автор считает, что в решетке NiS имеются вакантные Ni-узлы. А. Хейнман

10988. **Растворимость в упорядочивающихся сплавах. II. Кривоглаз М. А.,** Физ. металлов и металловедение, 1955, 1, № 3, 393—403

В рамках обычной статистич. модели сплава рассмотрена растворимость замещения атомов 3-го элемента, вводимого в бинарный сплав. Вычисления проведены в квазихим. приближении для случая сплавов с объемноцентрированной куб. решеткой. Растворимость в сплаве зависит от обратной т-ры не экспоненциально, как в случае чистых металлов, а более сложным образом. При определенных условиях на графике температурной зависимости растворимости должен наблюдаться минимум. В точке перехода сплава с решеткой типа β-латуни в упорядоченное состояние на кривых температурной или концентрационной зависимости растворимости должен наблюдаться излом. При упорядочении возможно резкое перераспределение атомов примеси на узлах 1-го и 2-го сорта. Это явление может быть использовано для эксперим. рентгенографич. обнаружения сверхструктуры в бинарных сплавах с близкими атомными факторами рассеяния. Часть I см. РЖМет, 1956, 667. М. Кривоглаз

10989. **О некоторых исследованиях степени беспорядка в решетке йодида серебра. Сообщение I. Термическое расширение йодида серебра. Лизер** (Über einige Untersuchungen am Silberjodid im Hinblick auf die Fehlordnung. I. Mitt.: Die thermische Ausdehnung des Silberjodids. Lieser K. H.), Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 1955, 5, № 3-4, 125—153 (нем.)

Для выяснения степени беспорядка кристаллов AgJ (I) при различных т-рах изучено термич. расширение различных модификаций I дилатометрич. и рентгенографич. методами. Дилатометр допускал измерение среднего куб. коэфф. расширения ($\bar{\alpha}$) при разности т-р от 100 до 500° с точностью 0,1—1%. Для измерения $\bar{\alpha}$ образец измельчался (после плавления) и прессовался под давл. 3000 *кГ/см²*. Для β-AgJ $\bar{\alpha}$ имеет отрицательный знак во всей области т-р от —187° до точки превращения (~150°), принимая все более отрицательные значения по мере повышения т-ры. При т-ре жидкого воздуха $\bar{\alpha} = -0{,}7\cdot10^{-6}$, при комнатной т-ре $\bar{\alpha} \approx -4{,}5\cdot10^{-6}$ и вблизи т-ры превращения $\bar{\alpha} \approx -20\cdot10^{-6}$. Экстраполяция кривой $\bar{\alpha}$ для β-AgJ до —273° дает $\bar{\alpha} = 0$, что согласуется с выводами теории. Для α-AgJ $\bar{\alpha}$ имеет положительный знак и равномерно увеличивается с возрастанием т-ры: $\bar{\alpha}^t_{150} = (7{,}835 + 5{,}431\cdot10^{-3}t + 2{,}119\cdot10^{-6}t^2)\,10^{-5}$. Изменение объема в точке превращения (относительно β-AgJ) составляет ~—5,43%. Для определения нормального термич. расширения, обусловленного только повышением амплитуды колебаний атомов решетки и не связанного с дефектами по Шоттки, измерено смещение линий α-AgJ на дебаеграммах при повышении т-ры и вычислено изменение констант решетки и $\bar{\alpha}$. Зависимость последнего от т-ры дается ур-нием: $\bar{\alpha}^t_{g\,150} = (7{,}810 + 0{,}546\cdot10^{-2}t)\cdot10^{-5}$. Из разности $\bar{\alpha}$, определенных дилатометрич. и рентгенографич.

методами, оценено, что конц-ия дефектов (по-видимому, по Шоттки) при 500° равна 0,2%. Ю. Третьяков

10990. **Вакансии и междуузлия в германии и кремнии. Мейберг** (Vacancies and interstitials in germanium and silicon. Mayburg Sumner), Acta Metallurgica, 1956, 4, № 1, 52—57 (англ.; рез. франц., нем.) См. РЖФиз, 1956, 35048.

10991. **Изучение действия некоторых ионов на бромид серебра методом диффракции электронов. Трийа, Терао, Терсиян** (Étude par diffraction électronique de l'action de certains ions sur le bromure d'argent. Trillat Jean-Jacques, Terao Nobuzo, Tertian Léa, m-me), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 10, 1294—1297 (франц.) См. РЖХим, 1956, 74210.

10992. **Анизотропия диффузионных длин в теории диффузии. Спинрад** (Anisotropic diffusion lengths in diffusion theory. Spinrad Bernard I.), J. Appl. Phys., 1955, 26, № 5, 548—550 (англ.) См. РЖФиз, 1956, 22172.

10993. **О диффузии электрически заряженных дефектов, имеющих различные подвижности. Ильшнер** (Über die Diffusion elektrisch geladener Gitterfehlstellen verschiedener Beweglichkeit. Ilschner B.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 6, 542—544 (нем.)

В системах, сходных с окисленным слоем, пространственные заряды могут возникать вследствие различной электронной активности в соседних фазах и как результат диффузионного перемещения электрич. заряженных дефектов. Последнее обстоятельство приводит к образованию поверхностного слоя объемного заряда, расположенного на межфазных границах и характеризующегося пониженной конц-ией дефектов. Описанное явление должно оказывать существенное влияние на кинетику роста окисного слоя и другие его характеристики при толщинах порядка 1000 A. Б. Любов

10994. **Сравнение методов определения коэффициентов самодиффузии цинка. Жомо, Смит** (Comparison of techniques in a study of zinc self-diffusion. Jaumot F. E., Jr, Smith R. L.), J. Metals, 1956, 8, № 2, sec. 2, 137—142 (англ.)

Измерен коэфф. самодиффузии D_{Zn} в моно- и поликристаллич. образцах Zn в интервале т-р 200—415°. D определяли методом последовательного снятия слоев и адсорбционным методом. Оба метода дали близкие результаты. Способ нанесения радиоактивного изотопа, а также кол-во изотопа не влияют на полученные значения D. Для монокристального Zn: $D_{\parallel} = 0{,}08 \exp \times (-22\,000 / RT)$ *см²/сек* и $D_{\perp} = 0{,}39 \exp \times (-24\,900/RT)$ *см²/сек*. При 200° величина зерна не влияет на величину D. Ю. Козманов

10995. **Рассеяние нейтронов ванадием и распределение частот его нормальных колебаний. Брокхаус** (Neutron scattering and the frequency distribution of the normal modes of vanadium metal. Brockhouse B. N.), Canad. J. Phys., 1955, 33, № 12, 889—891 (англ.)

Исследован энергетич. спектр нейтронов некогерентно рассеянных кристаллом V под углом 123°. Падающие монохроматич. нейтроны имели среднюю энергию 0,049 и 0,062 *эв*. Измерения производились при 84°, 296° и 493°K, что позволило определить характеристич. т-ру $\theta = 366 \pm 25°$. Интенсивность неупругого рассеяния нейтронов, связанного с тепловыми колебаниями, возрастала с повышением т-ры. Значения θ определены также по положению краев энергетич. спектра со стороны больших и малых энергий $\theta = 320 \pm 30°$ и $350 \pm 20°$. Рассчитанный с помощью дебаевского распределения частот колебаний (при $\theta = 348°$) однофонный спектр энергий рассеянных нейтронов удовлетворительно согласуется с эксперим. распределением по энергиям при низких т-рах и хуже — при высоких. М. Кривоглаз

10996. **Вычисление средней температуры Дебая кубического кристалла из постоянных упругости. II. Саттон** (Computation of mean Debye temperature of cubic crystals from elastic constants. II. Sutton Paul M.), Phys. Rev., 1955, 99, № 6, 1826—1830 (англ.)

Дальнейшее развитие предложенного ранее (сообщение I, РЖХим, 1955, 45447) метода вычисления средней дебаевской т-ры θ_D куб. кристаллов по их константам упругости. В первом приближении получено выражение для изотропного случая, а во втором — выражение Борна-Кармана. Выясняется, что последнее является обычно весьма грубым приближением, поскольку ряд, из которого это выражение получается, сходится медленно. Развитый метод позволяет быстро вычислить θ_D с погрешностью ~0,1%. Ш. Коган

10997. **Молекулярное рассеяние света и $\alpha \rightleftarrows \beta$-превращение кварца. Яковлев И. А., Михеева Л. Ф., Величкина Т. С.**, Кристаллография, 1956, 1, № 1, 123—131

Измерена интенсивность молекулярного рассеяния света (для группы Hg-линий 4360, 4078 и 4047A и для линии 5460A) в кварце в интервале т-р 15 — 600°. До 400° интенсивность рассеянного света линейно растет с т-рой, в интервале 400—573° круто поднимается и затем резко падает. Из существования максимума рассеяния вблизи точки фазового перехода $\alpha \rightleftarrows \beta$ (573°) сделан вывод об усилении флюктуаций диэлектрич. проницаемости кварца при приближении к этой точке. Обнаружено и количественно исследовано явление обратимой молекулярной опалесценции вблизи точки полиморфного превращения. Обсужден возможный молекулярный механизм образования в кристалле резких оптич. неоднородностей при т-ре превращения. С. Бацанов

10998. **Исследование оптических покрытий с помощью рентгеновских лучей. Пол** (X-ray studies of optical coatings. Paul Fred W.), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 9, 773—774 (англ.)

Для изучения тонких слоев оптич. покрытий металлов и диэлектриков применены методы диффракции рентгеновских лучей и флуоресцентной спектроскопии. Обсуждается эффективность этих методов в сравнении с обычно применяемым электронномикроскопич. методом. Э. Гилинская

10999. **Времена затухания некоторых органических сцинтилляторов. Суонк, Бак** (Decay times of some organic scintillators. Swank R. K., Buck W. L.), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 1, 15—16 (англ.)

Измерены времена затухания люминесценции ряда органич. кристаллов, жидкостей и пластич. сцинтилляторов. Сцинтилляторы возбуждали импульсами рентгеновских лучей с энергией 7,5 *кэв*. Даны размеры образцов, хотя влияние размера на время затухания не исследовано. Резюме авторов

11000. **Фотопроводимость и люминесценция поликристаллического CdS(Cu). Толстой Н. А., Коломиец Б. Т., Голикова О. И., Центер М. Я.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, 30, № 3, 575—576

Для поликристаллич. образцов CdS-Cu(10^{-6}—$5\cdot10^{-4}$ *г/г*) исследованы: зависимость стационарных фотопроводимости и яркости свечения от интенсивности возбуждающего света E (Hg-линии 365, 546 и 578 мμ), а также отношение площадей под кривыми нарастания и спадания фотопроводимости и под кривыми разгорания и затухания свечения. Сделан вывод, что результаты противоре-

чат любой рекомбинационной схеме свечения и согласуются с теорией 2-ступенчатого механизма возбуждения (Лошкарев В. Е., Федорус Г. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., 1952, 16, 81; РЖХим, 1956, 64335). А. Хейнман

11001. **Изменение цвета электролюминесценции сульфида цинка под действием поля. Уэймут, Биттер** (Field-induced color shift in electroluminescent zinc sulfide. Waymouth John F., Bitter Francis), Phys. Rev., 1956, **102**, № 3, 686—689 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1953, 9153) исследовано изменение цвета электролюминесценции при снятии поля. Изменение тем значительнее, чем больше длительность поддержания центров в возбужденном состоянии под действием поля. Для ZnS-фосфоров с зеленым и синим свечением при быстром снятии поля после возбуждения наблюдаются те же зеленые и синие полосы, как и при возбуждении переменным полем 60 *гц*. Если же поле накладывается на несколько секунд, а затем снимается, то эти полосы подавляются и появляется люминесценция «желтой полосы»; скорость появления ее определяется температурно-зависимой постоянной порядка секунды при 20°. На основе модели Шёна-Кла-сенса для ZnS-фосфоров это изменение цвета объяснено миграцией дырок с центров активатора на центры, которые при комнатной т-ре дают желтую люминесценцию, а при повышенной т-ре являются центрами тушения. Вычислено, что расстояние между валентной зоной и уровнями активатора равно 0,21 и 0,29 *эв* для синей и зеленой полос соответственно. Аналогичное объяснение наблюдаемого эффекта можно получить, исходя из модели Ламба-Клика (РЖХим, 1956, 21805). Б. Гугель

11002. **Эффекты электрофотолюминесценции. Матосси, Ньюделман** (Electrophotoluminescence effects. Matossi Frank, Nudelman Sol), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 2, 122—127 (англ.)

При наложении переменного электрич. поля на фосфóр, возбуждаемый УФ-лучами, наблюдается вспышка люминесценции с последующим гашением. При снятии поля наблюдается вторая вспышка. Во время действия поля наблюдается периодич. флуктуация люминесценции, которая в некоторых случаях может переходить в волны яркости. Исследована зависимость этих явлений от напряженности поля и его частоты для электролюминесцирующих и неэлектролюминесцирующих фосфóров. Первая вспышка связана с освобождением электронов с локальных уровней. Гашение происходит за счет вызываемых полем безызлучательных переходов или за счет локализации дырок вблизи локализованных электронов, а не на уровнях активатора. Во время действия поля в полосе проводимости скопляются избыточные заряды, которые и ответственны за вторую вспышку при снятии поля. Б. Гугель

11003. **Электролюминесценция ZnS-фосфора. Кимата, Номура** (On the electroluminescence in ZnS phosphor. Kimata Morihiko, Nomura Tsutomu), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 4, 466—467 (англ.)

При возбуждении ZnS-фосфора переменным полем низкого напряжения наблюдаются 2 световые волны на каждый полупериод: одна — почти в фазе (P), а вторая — при максимуме производной поля по времени (C). При высоких напряжениях появляется 3-я световая волна (I), приходящаяся на максимум внешнего поля. При наложении постоянного смещения (400 *в/мм*) на переменное поле (1800 *в/мм*) волна I усиливается при максимуме поля и уменьшается при минимуме; волна P уменьшается при максимуме поля и несколько усиливается в минимуме; волна C остается без изменения. Волна I объясняется ударным механизмом возбуждения; волна P, по-видимому, связана с поляризацией в фосфоре; C можно связать с влиянием изменения поля, напр. с освобождением носителя с уровня локализации при резком изменении поля. При наложении постоянного смещения выход свечения уменьшается. Б. Гугель

11004. **Анизотропия флуоресценции некоторых органических кристаллов. Гангули, Чаудхури** (Anisotropy of fluorescence of some organic crystals. Ganguly S. C., Chaudhury M. K.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 5, 1148—1152 (англ.)

Получено общее выражение для величины $r = I_a/I_b$, где I_a и I_b — интенсивности поляризованной люминесценции кристаллов (поляризация во взаимно перпендикулярных направлениях a и b, совпадающих с направлением кристаллографич. осей). Рассмотрены кристаллы моноклинной системы. Учтено, что поглощающий и излучающий осцилляторы различным образом расположены по отношению к кристаллографич. осям. Для частного случая плоских молекул ароматич. углеводородов с учетом того, что 1) плоскость молекулы перпендикулярна плоскости (001) кристалла и 2) излучатели рассматриваемых молекул являются линейными осцилляторами, $r = \mathrm{ctg}^2\,\theta$, где θ — угол, составляемый проекцией плоскости молекулы на плоскость (001) с осью b. Сопоставлены значения θ, полученные из экспериментально определенных величин r и из рентгенографических данных для кристаллов антрацена, фенантрена, пирена и хризена. Небольшие расхождения приписаны некоторым отклонениям от 90° угла, образуемого плоскостью молекулы с плоскостью (001). Е. Ануфриева

11005. **Инфракрасные спектры поглощения глинистых минералов в области 600—350 *см*$^{-1}$. Идальго, Серратоса** (Espectros de absorcion infrarroja de minerales de la arcilla en la region de 600 a 350 K. Hidalgo Antonio, Serratosa J. M), An. Real soc. esp. fís. y quim, 1956, **B52**, № 2, 101—104 (исп.; рез. англ.)

Исследованы ИК-спектры каолинитов, галоизита, монтмориллонитов, кордиеритов, тальков и пирофиллита. На основании полученных результатов вычислены силовые постоянные и частоты колебаний, неактивные в ИК-области. А. Хейнман

11006. **Инфракрасные спектры ферритов. Уолдрон** (Infrared spectra of ferrites. Waldron R. D.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1727—1735 (англ.)

В интервале 280—4000 *см*$^{-1}$ измерены ИК-спектры поглощения семи ферритов с общей ф-лой MFe_2O_4 (M = Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn или $Ni_{0,3}\,Zn_{0,7}$). В некоторых случаях измерения производились и в видимой области. Электронное поглощение наблюдается как в близкой ИК-, так и в видимой области. Для каждого простого феррита измерена ИК-граница этого поглощения, а по ней — энергия активации ΔE, необходимая для возбуждения электронов. ΔE в *эв* равны (в скобках указаны соответствующие M): 0,11 (Co), 0,15 (Fe), 0,13 (Mg), 0,12 (Mn), 0,33 (Ni), 0,29 (Zn). В интервале 300—700 *см*$^{-1}$ обнаружены две полосы, связанные с колебаниями металлич. ионов, находящихся в октаэдрич. (*o*) и тетраэдрич. (*t*) пустотах, и ионов O^{2-} друг относительного друга. На основе измеренных характеристич. частот вычислены квазиупругие коэфф. связей $o - O^{2-}$ и $t - O^{2-}$, а по ним—фогтовские коэфф. упругости ферритов. Совпадение с эксперим. значениями удовлетворительное. Интенсивности ИК-полос указывают на то, что связи $o - O^{2-}$ и $t - O^{2-}$ в основном ионные. Ш. Коган

11007. **Плотности треугольников и поглощение алмаза в ультрафиолете. Гальперин** (Densities of trigons and ultra-violet absorption of diamonds. Halperin A.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 3, 265—268 (англ.)

Исследована связь плотности расположения треугольников на гранях алмазов со структурно-чувствительным свойством алмаза — положением края полосы поглощения в УФ-области. Предполагается, что треугольники, выросшие при низких т-рах на несовершенных ступенях, создают своеобразную «доменную» структуру алмаза, богатую поверхностями «ошибок упаковки», дислокациями и другими дефектами, влияющими на структурно-чувствительные свойства кристаллов. Измерения проводились на 37 маленьких 1 *мм*) бесцветных октаэдрич. алмазах. Микроскопич. исследование граней проводилось в отраженном свете на фазовом микроскопе; установлены две группы граней на алмазах: с большой плотностью треугольников (10^5—10^7*см*$^{-2}$) и с малой плотностью ($<10^4$*см*$^{-2}$). Семь кристаллов с краем полосы поглощения <2800 А относятся к кристаллам типа II. Кристаллы с большой плотностью треугольников имеют край поглощения около 3100 А. Н. Глики

11008. О десорбции положительных и отрицательных ионов под влиянием сильных электрических полей. Кирхнер, Риттер (Über die Desorption von positiven und negativen Ionen durch starke elektrische Felder. Kirchner F., Ritter H. A.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 1, 35—37 (нем.)

Опытами с электронно-ионным микроскопом-проектором показано, что при испарении на W-острие монослоя KCl происходит снижение эффективной работы выхода электронов φ вследствие превращения ионов Cl^- в атомы, адсорбированные на поверхности W и образования поверх них слоя ионов K^+. При воздействии положительного поля $2{,}1\cdot10^7$ *в/см* происходит отрыв ионов K^+ и повышение φ за счет оставшихся на поверхности ионов Cl^-. Отрыв ионов Cl^- происходит только с полимолекулярных пленок KCl при величине отрицательного поля $6{,}4\cdot10^7$ *в/см*. Остающиеся при этом на поверхности пленки KCl ионы K^+ сильно снижают φ. Этот механизм снижения φ предложен для окисных и карбидных слоев на W, на которых под влиянием нагревания могут образоваться участки, покрытые W. И. Третьяков

11009. Влияние температуры и давления на кристаллическое поле и электронные термы в двойном нитрате Eu и Zn. Хельвеге, Шрёк-Фитор (Einfluß von Temperatur und Druck auf Kristallfeld und Elektronenterme in EuZn-Nitrat. Hellwege K. H., Schröck-Vietor W.), Z. Phys., 1955, **143**, № 4, 451—464 (нем.)

Исследовано влияние на спектр поглощения монокристаллов $Eu_2Zn_3(NO_3)_{12}\cdot xH_2O$ всестороннего сжатия и охлаждения. Влияние т-ры исследовано при $p=1$ *ат*, а влияние давления при $T=82°$К. При комнатной т-ре ширина линий значительно превосходит их сдвиг из-за всестороннего сжатия. При т-ре жидкого воздуха даже при *p* 900 *ат* сдвиг линий по порядку величины равен их ширине. Сдвиг полосы измерялся с точностью $\pm3\cdot10^{-2}$ *см*$^{-1}$. Все линии при охлаждении смещаются в красную сторону, однако некоторые при достижении 70°К начинают смещаться в фиолетовую сторону. Центры тяжести трех групп линий $^7F_0\rightarrow{}^5D_{0,1,2}$ смещаются с т-рой монотонно и почти параллельно друг другу; коротковолновая группа смещается несколько сильнее длинноволновой. Сдвиг из-за всестороннего сжатия измерен при 82° К в области давл.25—930 *ат*. В пределах точности измерений линии смещаются в красную сторону прямо пропорционально *p*. Центр тяжести голубой группы смещается почти на 20% больше зеленой и желтой групп. Величиной, характеризующей электростатич. поле кристалла, является энергия взаимодействия между 4*f*-электронами иона Eu с полем кристалла. Используя расчеты, проведенные в своей предыдущей работе (РЖХим, 1956, 49994), авторы строят зависимость энергий от т-ры и *p*. Анализируя связь между температурным сдвигом и сдвигом из-за всестороннего сжатия, авторы показывают, что высказанное ранее (Paetzold H. K., Z. Phys., 1951, **129**, 123) предположение о независимости расстояний между компонентами терма и его центром тяжести от амплитуды тепловых колебаний и, напротив, о зависимости положения центров тяжести терма как от параметров решетки, так и от тепловых колебаний не соблюдается для исследованного кристалла. В. Еременко

11010. Амфотерное действие примеси в германии. Данлап (Amphoteric impurity action in germanium. Dunlap W. Crawford, Jr), Phys. Rev., 1955, **100**, № 6, 1629—1633 (англ.)

Примесь Au в Ge создает не только два ранее изученных акцепторных уровня (на 0,15 и 0,55 *эв* выше потолка валентной зоны), но еще один донорный уровень, расположенный на 0,05 *эв* выше этой зоны. Вследствие большой глубины донорного уровня его существование проявляется лишь косвенно. Чистый Ge, легированный Au, является дырочным полупроводником. Донорные состояния Au в Ge играют роль ловушек для дырок. Двоякое действие примеси (как акцептора и как донора) названо амфотерным. Ш. Коган

11011. Захват электронов кулоновскими примесными центрами. Перлин Ю. Е., Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1955, **17**, 91—102

См. РЖФиз., 1956, 13718.

11012. Электропроводность, эффект Холла и изменение сопротивления в магнитном поле для *n*-Ge и их зависимость от давления. Бенедек, Пол, Брукс (Conductivity, Hall effect, and magnetoresistance in *n*-type germanium, and their dependence on pressure. Benedek George B., Paul William, Brooks Harvey), Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 1129—1139 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 35043.

11013. Поверхностные состояния в кремнии и германии. Штац, де-Марс, Дейвис, Адамс (Surface states on silicon and germanium surfaces. Statz H., de Mars G. A., Davis L., Jr, Adams A., Jr), Phys. Rev., 1956, **101**, № 4, 1272—1281 (англ.)

11014. Термоэлектродвижущая сила разбавленных металлических сплавов. Бхатия, МакДоналд (On the thermoelectric power of dilute metallic alloys. Bhatia A. B., MacDonald D. K. C), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 4, 419—422 (англ.)

Рассмотрена термо-э. д. с., связанная с остаточным сопротивлением, обусловленным наличием примесей в металле. Г. Талуц

11015. Некоторые магнитные, электрические и оптические свойства пленок, полученных электролизом и термическим испарением. Бозорт (Quelques propriétés magnétiques, électriques et optiques des films obtenus par électrolyse et par évaporation thermique. Bozorth R. M.), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 3, 256—262 (франц.; рез. англ.)

Приведены результаты последних исследований, проведенных в лабораториях Белл-телефон (США). Ю. Ирхин

11016. Влияние давления на электропроводность InSb. Киз (Effect of pressure on the electrical conductivity of InSb. Keyes Robert W.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 490—495 (англ.)

Измерена электропроводность σ InSb *n*- и *p*-типов в зависимости от давл. *P* до 12 000 *кГ/см*^{2} в интервале т-р от —78° до +300°. Резкий спад σ при возрастании *P* в области собственной проводимости приписан увеличению ширины запрещенной зоны *W* с коэфф.

$dW/dP = 15,5 \cdot 10^{-6}$ *эв* / (*кГ* / *см*²). Путем исследования зависимости σ от *P* в области истощения примесей определена зависимость подвижностей электронов и дырок (u_n и u_p) от *P*; показано, что u_p не зависит от *P*, а u_n убывает приблизительно как W^{-1}. Из отсутствия зависимости u_p от *P* сделан вывод, что максимуму энергии в валентной зоне отвечает $\mathbf{k} \neq 0$. Зависимость σ (*P*) в высокотемпературной области, соответствующей вырождению электронного газа в зоне проводимости (в интервале 200—300°), показывает, что дно зоны проводимости трижды вырождено. Сопоставление *dW*/*dP* со спектрально определенным значением температурного коэфф. ширины запрещенной зоны (РЖХим, 1956, 24975) показывает, что значительная часть последнего обусловлена электрон-фононными взаимодействиями. Э. Рашба

11017. Термоэлектродвижущая сила антимонида индия. Фредерикс, Милчарек (Thermoelectric power of indium antimonide. Frederikse H. P. R., Mielczarek Eugenie V.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1889—1890 (англ.)

Измерена термо-э.д.с. *Q*, а также коэфф. Холла и электропроводность двух монокристаллич. образцов InSb *n*- и *p*-типов в интервале 60—400° K. При 80° K подвижность дырок равна 3300 *см*²/*в сек*, а электронов 10⁵ *см*²/*в сек*. Измеренная температурная зависимость *Q* согласуется с теоретич. как в области примесной, так и в области собственной проводимости. Из их сопоставления получены следующие значения эффективных масс электронов и дырок соответственно: 0,014 m_e и 0,13 m_e. Ш. Коган

11018. Изменение термо-э. д. с. пары алюминий—серебро в результате изменения нагретого спая при химической реакции или при включении в пару проводника или полупроводника. Арон (Variation du pouvoir thermoélectrique du couple aluminium-argent par modification de la soudure chaude sous l'effet d'une réaction chimique ou par interposition de conducteurs ou de semi-conducteurs. Aron André), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 3, 287—289; Collog. internat. Centre nat. resh. Scient., 1956, **61**, 119—121 (франц.; рез. англ.)

Измерено, что термо-э. д. с. α пары Ag — Al, взятых в виде сравнительно толстых слоев, равна 5,45 *μв*/*град* в интервале 150—380°. Величина α возрастает в результате эрозии горячего спая парами J_2 или при введении тонкого слоя Sb между Al и Ag. Эрозия парами Br_2 или введение проводников или полупроводников вызывает переменное возрастание α, пропорциональное увеличению т-ры. А. Хейнман

11019. Биполярная термодиффузия электронов и дырок в полупроводниках. Прайс (Ambipolar thermodiffusion of electrons and holes in semiconductors. Price P.) J. Philos. Mag., 1955, **46**, № 382, 1252—1260 (англ.)

Выведено ур-ние, связывающее тепло- и электропроводность полупроводников с биполярной проводимостью. При выводе учитывается преимущественная генерация электронно-дырочных пар на горячем конце и рекомбинация на холодном. Ф-ла применима к полупроводникам типа Ge и Si со сложной структурой валентной зоны и зоны проводимости. Теория качественно объясняет возникновение минимума на кривой температурной зависимости теплопроводности. Однако в случае InSb она не может объяснить вытекающего из эксперим. данных большого значения коэфф. в законе Видемана-Франца (~50). Поэтому сделан вывод, что эффект Буша и Шнайдера не может быть объяснен биполярной термодиффузией. Э. Рашба

11020. Медь в германии. Центры рекомбинации и центры захвата. Шулман, Вилуда (Copper in germanium. Recombination center and trapping center. Shulman R. G., Wyluda B. J), Phys. Rev., 1956, **102**, № 6, 1455—1457 (англ.)

11021. Зависимость плоскостного выпрямления от кристаллографического направления. Коссель, Менцель, Науман (Flächengleichrichtung als Funktion der kristallographischen Orientierung. Kossel W., Menzel E., Naumann G.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 7, 590—592 (нем.)

Ориентированные монокристаллич. слои Cu_2O выращивались на плоскостях (111) и (110) монокристаллов Cu. При напряжениях 3 и 20*в* сравнивались прямые и обратные плотности токов для обеих плоскостей. Плотности прямых токов и коэфф. выпрямления для плоскости (111) всегда больше, чем для плоскости (110). Обратные токи для плоскости (111) всегда меньше. Лучшие выпрямляющие свойства плоскости (111) обусловлены анизотропией уд. сопротивления Cu_2O и тем, что для Cu работа выхода плоскости (111) меньше, чем (110). Е. Мазель

11022. Электронографическое исследование полупроводящих слоев PbTe. Фельтыновский А., Гласс И., Грелевич Л., Бюл. Польской АН, Отд. 3, 1955, **3**, № 11, 595—597

Электронографическим методом исследованы фоточувствительные слои PbTe, сублимированные в вакууме. По рентгенографич. данным исходный PbTe имеет решетку типа NaCl с параметром 6,36 A. Электронограммы сублимированных слоев дают систему колец, соответствующих простой решетке с параметром 3,33 A. Это объяснено тем, что тонкий слой представляет модификацию PbTe, в которой атомы Pb и Te хаотически распределены по узлам кристаллич. решетки. При помощи электронного микроскопа наблюдалось образование отдельных кристалликов в слоях PbTe под влиянием облучения пучком электронов. Н. Неронова

11023. Об эффекте вырождения в InAs. Талли, Стерн (On the degeneracy effect in InAs. Talley R., Stern F.), J. Electronics, 1955, **1**, № 2, 186—189 (англ.)

На основе водородоподобной модели атома примеси и в приближении изотропной эффективной массы электрона в кристалле получен энергетич. спектр системы упорядоченно расположенных примесных атомов. Малые расстояния между этими атомами приводят к появлению примесной зоны, ширина которой возрастает с увеличением конц-ии примеси. Наличие примесной зоны объясняет необычные оптич. переходы, наблюдаемые в InSb и InAs при высокой конц-ии донорной примеси. М. Аверьянова

11024. К теории дипольных кристаллов во внешнем электрическом поле. Глауберман А. Е., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 1, 49—52

Рассмотрен простой вариант теории для дипольного кристалла куб. структуры, в узлах решетки которого расположены молекулы с постоянными дипольными моментами. На основании статистич. теории Н. Н. Боголюбова получены ф-лы, позволяющие определить электрич. свойства системы. Отмечается, что развитая теория может быть также использована для полуклассич. рассмотрения ферромагнитных и антиферромагнитных свойств кристаллов. Б. Мацопашвили

11025. Зависимость диэлектрической проницаемости кварца от частоты и температуры. Стюарт (Dielectric constant of quartz as a function of frequency and temperature. Stuart Malcolm R.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 12, 1399—1404 (англ.)

Измерены диэлектрич. проницаемость (ε) и потери кристаллов кварца при частотах 1—90 *кгц* и т-рах 20—400°. При 1 *кгц* ε вдоль оптич. оси почти постоянна в интервале 20—175° и затем резко возрастает. Резкое увеличение ε начинается при тем бо́льших т-рах, чем

выше частота. Диэлектрич. потери при данных частотах имеют температурные максимумы, которые тем выше, чем выше частота. Опытные данные объясняются на основе предположения о существовании легких ионов в «туннелях», параллельных оптич. оси. Вычислены плотности и подвижности этих ионов, определена зависимость плотности ионов от т-ры. Введенные специально в кристалл ионы Li^+ дают эффект, указывающий на первоначальное присутствие этих ионов в кристалле. В направлении, перпендикулярном оптич. оси, описанные эффекты не наблюдаются. С. Бацанов

11026. **Некоторые вычисления релаксации гетерогенных смесей. Лор** (Quelques calculations sur la relaxation des mélanges hétérogènes. Loor G. P. de), Colloq. A. M. P. E. R. E., mars 1956. Inst. Phys. Univ. Geneve, 1956, 48—50; Arch. Sci., 1956, **9**, fasc. spécial, 41—43 (франц.)

Рассмотрена система из гранулированного в-ва с диэлектрич. проницаемостью ε_i, распределенного в сплошной среде с диэлектрич. проницаемостью ε_0. Для простоты расчетов предполагается, что кривые $\varepsilon_i' = f(\varepsilon_i'')$ и $\varepsilon_0' = f(\varepsilon_0'')$ — полуокружности. Расчеты произведены вплоть до объема частиц, равного 0,3 объема смеси. Рассмотрены два случая: 1) частицы полярны и $\varepsilon_i/\varepsilon_0 > 1$; 2) полярна сплошная среда и $\varepsilon_i/\varepsilon_0 < 1$. Показано, что в 1-м случае кривая смеси $\varepsilon_m' = f(\varepsilon_m'')$ — полуокружность для ур-ний, в которых пренебрегается взаимодействием частиц. В противном случае кривая сплющена. Микроскопич. время релаксации смеси τ_m часто значительно смещено. Всегда $\tau_m/\tau_i < 1$. Во 2-м случае отклонение полуокружности и смещение τ_m очень малы. При этом $\tau_m > \tau_i$. Малые кол-ва неполярного в-ва в полярной жидкости не влияют ни на кривую, ни на время релаксации. И. Эльцин

11027. **Теория диэлектрической релаксации одноосного ротатора в кристаллическом поле. II. Гофман** (Theory of dielectric relaxation for a single-axis rotator in a crystalline field. II. Hoffman John D.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1331—1339 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 10658. Часть I РЖХим, 1956, 31815.

11028. **Высокая диэлектрическая проницаемость ниобатов и танталатов двухвалентных металлов. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И.,** Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 2, 232—235

Измерены диэлектрич. проницаемость ε, ее зависимость от т-ры и $tg\delta$ ниобатов, пирониобатов, танталатов и пиротанталатов Ca, Ba, Sr, Cd и Pb. Все они имеют высокую ε (20—500) и отрицательный температурный коэфф. ε. Исключение представляют $CaNb_2O_6$, $Ca_2Nb_2O_7$ и $CaTa_2O_6$. Пиросоединения со структурой пирохлора имеют более высокую ε, чем соединения с другой структурой. $PbNb_2O_6$, $PbTa_2O_6$, $Cd_2Nb_2O_7$ и $Sr_2Ta_2O_7$ являются сегнетоэлектриками.

А. Хейнман

11029. **Влияние Fe_2O_3 на свойства монокристаллов титаната бария. Нисиока, Секикава, Оваки** (Effect of Fe_2O_3 on the properties of barium titanate single crystals. Nishioka Atsuo, Sekikawa Kyozo, Owaki Masakazu), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 2, 180-181 (англ.)

Монокристаллы $BaTiO_3$, содержащие 0—5 ат % Fe, получены описанным ранее методом (РЖХим, 1956, 6265). Т-ра Кюри, определенная с помощью поляризационного микроскопа и путем измерения диэлектрич. проницаемости на частоте 1 *кгц*, линейно уменьшается с ростом конц-ии Fe. Т-ра Кюри, равная 25°, достигается при 4,5 ат. % Fe. Параметр решетки *C* уменьшается, а *a* увеличивается с конц-ией Fe, и при 5 ат. % Fe решетка становится кубической при 20°. Энергия активации ΔE электропроводности, вычисляемая по формуле $G = G_0 \times \exp(-\Delta E / 2kT)$, увеличивается от 0,68 *эв* при 0 % Fe до 0,86 *эв* при 0,96 ат% Fe и уменьшается до 0,50 *эв* при 4,95 ат. % Fe. Указано, что значение ΔE для чистого $BaTiO_3$ равно разности энергии донорного уровня Ti^{3+} и зоны проводимости, а при наличии Fe — разности энергий акцепторного уровня Fe^{3+} и валентной зоны. А. Хейнман

11030. **Спонтанная поляризация гексагидрата двойного сульфата гуанидина и алюминия при низких температурах. Чайновет** (Spontaneous polarization of guanidine aluminum sulfate hexahydrate at low temperatures. Chynoweth A. G.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 4, 1021—1023 (англ.)

11031. **Резонансное поглощение сегнетовой соли в области сверхвысоких частот. Огава** (On the resonance absorption of Rochelle salt in very high frequency region. Ogawa Shizuko), お茶の水女子大學, 自然科學告, Отяномидзу дзёси дайгаку сидзэн кагаку хококу, Natur. Sci. Rept, Ochanomizu Univ., 1955, **5**, № 2, 228—238 (англ.)

Качественно исследовано резонансное поглощение сегнетовой соли в диапазоне от нескольких *Мгц* до нескольких сотен *Мгц*. Спектр линий поглощения порошка сегнетовой соли беспорядочен, в спектре же монокристалла наблюдается ряд равноотстоящих серий линий. Показано, что эти линии обусловлены пьезоэлектрич. колебаниями в малых объемах монокристалла. Линии поглощения можно разделить на две группы по их ширине (1 *кгц* и ~10 *кгц*). Обе группы линий присутствуют в каждой серии, но различно зависят от т-ры, давления и электрич. поля. Автор считает, что локализация пьезоэлектрич. колебаний, определяющих поглощение, в малых объемах кристалла связана с границами доменов или дислокациями в монокристалле. К. Александров

11032. **Исправления к статье: Кинасэ «О взаимодействии ионов в кристалле Ba TiO_3 и о доменных границах в этом кристалле при 180°»** («チタン酸バリウム結晶のイオン間力と180°» 型分域境界,» についての正誤表. 木名瀬亘), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 77, 86 (япон.)

К РЖХим, 1956, 46149.

11033. **Исследование новых пьезоэлектрических кристаллов. Концик В. А.,** Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, **20**, № 2, 219—225.

Обнаружены пьезоэлектрич. свойства у 52 новых соединений и оценены их коэфф. электромеханич. связи. Проведен кристаллохим. анализ пьезоэлектрич. кристаллов и подтверждена справедливость сформулированного ранее критерия существования пьезоэлектрич. эффекта: пьезоэлектричество связано с существованием постоянных дипольных моментов и с их ацентричной локализацией в структуре кристалла. На этом основании предложен более жесткий критерий существования пьезоэлектричества в кристаллах: отсутствие не только центра симметрии, но большей частью также и зеркальных плоскостей и осей симметрии любого порядка. Р. Озеров

11034. **Поглощение ультразвука в сверхпроводящем и нормально проводящем олове при низких температурах. Бёммель** (Ultrasonic attenuation in superconducting and normal-conducting tin at low temperatures. Bömmel H. E.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 758—759 (англ.)

Измерено поглощение ультразвука (10,3 *Мгц*) при низких т-рах (1,6—19°K) в монокристаллах Sn высокой чистоты (99,98 и 99,998%) и совершенства. По сравнению с менее чистым Sn (РЖХим, 1956, 18628) максим. поглощение на той же частоте в ~100 раз больше. Погло-

щение зависит от магнитного поля, иногда даже немонотонно, хотя в менее чистых образцах зависимость от поля отсутствует. Для объяснения эффекта нужно, по-видимому, учесть рассеяние электронов на границах блоков, которое может играть значительную роль при столь низких т-рах. Ш. Коган

11035. **Влияние примесей на свойства антимонида алюминия.** **Шмироус** (Vliv příměsí na vlastnosti antimonidu hliníku. Šmirous Karel), Českosl. časop. fys., 1956, **6**, № 2, 223—224 (чеш.); Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 3, 299—300

Изучено влияние примесей элементов подгрупп II и VI групп на полупроводниковые свойства AlSb. *p*-AlSb получали сплавлением в атмосфере Ar чистых Al (99,99% Al, 10^{-3} % Mg, следы Cu) и Sb (99,999% Sb, следы Cu) и очищали зонной плавкой. *n*-AlSb получали из *p*-AlSb путем введения следов Te. Примеси Cu, Ag и Au (10^{19} атомов на 1 *см*^{3}), не изменяют тип проводимости. Примеси Zn и Cd в той же конц-ии вызывают превращение $n \rightarrow p$. Se, подобно Te, приводит к превращению $p \rightarrow n$. Все примеси сильно снижают сопротивление AlSb. В. Свиридов

11036. **Электропроводность и структура напыленных слоев окиси индия.** **Телен, Кёниг** (Elektrische Leitfähigkeit und Struktur aufgestäubter Indiumoxydschichten. Thelen A., König H.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 13, 297—298 (нем.)

Слои окиси In получали описанным ранее для CdO методом (Helwig G., Z. Phys., 1952, **132**, 621). Катодное распыление In (чистота 99,95%) в воздухе при давл. ~0,1 *мм* рт. ст. на стекло дает прозрачный непроводящий слой окиси In. После прогрева в вакууме при 380° проводимость δ возрастает более чем на 2 порядка и сохраняется после охлаждения слоя в вакууме и извлечения его на воздух. Полученные таким способом слои очень прочно связаны с подложкой и при толщинах < 1500 A не поглощают в видимой части спектра. Уд. проводимость таких слоев равна $6 \cdot 10^3 - 3{,}5 \cdot 10^4$ *ом*$^{-1}$*м*$^{-1}$. Электронограммы показывают, что слои состоят из In_2O_3. А. Хейнман

11037. **Уширение примесных уровней в кремнии.** **Лакс, Берстейн** (Broadening of impurity levels in silicon. Lax Melvin, Burstein Elias), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 592—602 (англ.)

Рассчитана ширина примесных уровней (водородного типа) в гомеополярном полупроводнике, обусловленная взаимодействием электронов (или дырок), находящихся на этих уровнях, с колебаниями решетки. Результаты качественно согласуются с эксперим. данными по ширине оптич. абсорбционных линий в *n*- и *p*-Si. Ш. Коган

11038. **Электрические свойства сплавов германий-кремний.** **Левитас** (Electrical properties of germanium-silicon alloys. Levitas Alfred), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1810—1814 (англ.)

В интервале 300—800°K измерена электропроводность σ сплавов Ge-Si в зависимости от состава. Получена зависимость ширины запрещенной зоны от конц-ии Si. Измерены коэфф. Холла и σ ряда дырочных сплавов Ge-Si в интервале 77—300°K. Ш. Коган

11039. **Темновая проводимость кристаллов бромистого серебра.** **Гладковский В. В., Мейкляр П. В.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 5, 833—839 (рез. англ.)

Проверена выполнимость закона Фарадея и показано, что при малой разности потенциалов (< 4 *в*) проводимость кристаллов AgBr толщиной в несколько десятых *мм* имеет электронный характер, а в больших полях — ионный. Появление ионной проводимости сопровождается прорастанием Ag-нитей (дендритов) по дефектным местам и поверхности кристалла (при 100—200°). Рост нитей начинается у катода и происходит за счет обеднения ионами Ag^+ участков, примыкающих к Ag-нитям. При изменении направления поля длина нитей у анода уменьшается, а у катода (графит или Pt) появляются новые дендриты. При 100° в поле 50 *в/см* скорость роста Ag-нитей равна 10^{-3}—10^{-2} *мм/сек*. Разность потенциалов, при которой проводимость приобретает ионный характер, выше для образцов с меньшим числом дефектов. Авторы заключают, что электрич. поле снижает энергию активации для движения ионов по дефектным местам кристалла. Разрушение фотолитич. Ag вблизи анода при нагревании приписано эмиссии электронов Ag-частицами, которые далее распадаются на ионы Ag^+, мигрирующие к катоду. Результат засветки кристаллов AgBr зависит от среды. Фотолитич. Ag наиболее интенсивно выделяется в атмосфере H_2S и в вакууме. Засветка кристаллов в H_2 и O_2 дает такие же результаты, что и на воздухе. А. Хейнман

11040. **Магнитная восприимчивость металлической меди при низких температурах.** **Бауэрс** (Magnetic susceptibility of copper metal at low temperatures. Bowers Raymond), Phys. Rev., 1956, **102**, № 6, 1486—1488 (англ.)

Измерена уд. магнитная восприимчивость χ металлич. Cu в интервале т-р 1,45—30°K. $\chi = (-0{,}083 + 0{,}023/T) \times 10^{-6}$, т. е. складывается из постоянного диамагнитного и зависящего от т-ры парамагнитного члена. Приблизительно 1/5 последнего обусловлена магнитным моментом ядер Cu, остальная часть, по-видимому, парамагнитными примесями. Сделан вывод, что χ чистой Cu не зависит от т-ры в исследованном интервале т-р. Ш. Коган

11041. **Сверхобмен и магнитные свойства палладия между 80° и 1600° K.** **Вюше** (Superéchange et propriétés magnétiques du palladium entre 80 et 1600° K. Wucher Jules), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 9, 1143—1145 (франц.)

Измерена магнитная восприимчивость χ Pd в интервале 757—1649° K. Уточнена также температурная зависимость χ в интервале 80—300°K. Между 700 и 1600° K χ следует закону Кюри—Вейсса: $(\chi + 20)(T + 90) = 0{,}250$. При 80° K χ проходит через максимум, который теоретически интерпретируется, исходя из следующих допущений. На основе данных по р-рам водорода в Pd принимается, что среднее число дырок в 4 *d*-оболочке Pd равно 0,65. Предположено также, что 65% всех атомов находится в состоянии $4d^9$ с отличным от нуля результирующим магнитным моментом, а 35% — в состоянии $4d^{10}$ с магнитным моментом, равным нулю. Принимается, что моменты двух ближайших атомов $4d^9$ ориентируются антипараллельно благодаря косвенному обменному взаимодействию через посредство атома $4d^{10}$. Полученное для $\chi(T)$ выражение зависит только от одного параметра — обменного интеграла *J*. При надлежащем выборе его ($J/k = 128°$) вычисленные значения хорошо согласуются с измеренными во всем исследованном интервале т-р, включая и 80° K. Ш. Коган

11042. **Магнитные свойства β-UH_3.** **Линь, Кауфман** (Magnetic properties of beta-uranium hydride. Lin S. T., Kaufmann A. R.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 3, 640—646 (англ.)

Исследованы магнитные свойства β-UH_3 (РЖХим, 1955, 13767), от т-ры жидкого азота до 572° K, т. е. в ферромагнитной (т-ра Кюри $T_c = 181°$ K) и в парамагнитной областях. Кривая зависимости отношения намагниченности насыщения $\sigma_{\infty,T}$ при т-ре *T* к намагниченности насыщения $\sigma_{\infty,0}$ при 0° K от T/T_c совпадает с аналогичными кривыми для Fe, Co и Ni, а также с теоретич. кривой для $j = 1/2$. Последнее свидетельствует о том, что ферромагнетизм β-UH_3 обусловлен отдельными (неспаренными) электронными спинами. Вычисленное из $\sigma_{\infty,0}$ число спинов, приходящееся на мо-

лекулу, равно 0,898. Оно отличается (как и в ферромагнитных металлах) от числа спинов, вычисленного на основе температурной зависимости парамагнитной восприимчивости. Последняя приблизительно следует закону Кюри—Вейсса, причем парамагнитная т-ра Кюри равна 173° К. Ш. Коган

11043. **Магнитные и электрические свойства теллурида марганца. Утида, Кондо, Фукуока** (Magnetic and electrical properties of manganese telluride. Uchida Enji, Kondoh Hisamoto, Fukuoka Nobuo), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 1, 27—32 (англ.)

Исследовалось антиферромагнитное (АФ) превращение в MnTe. Измерена магнитная восприимчивость χ MnTe от т-ры жидкого азота до 720°. При 37° наблюдается резкий излом кривой $\chi(T)$, а при 55° χ проходит через максимум. Электросопротивление ρ до $\sim$50° растет с т-рой (как у металла), а затем убывает (как у полупроводника). Термо-э.д.с. E проходит через максимум при $\sim$50°, а кривая постоянной Холла $R(T)$ имеет при этой же т-ре точку перегиба. Аномалии ρ, E и R связаны скорее с максимумом χ при 55°, чем с изломом при 37°. Гистерезис $\rho(T)$ выше АФ точки Кюри указывает на наличие структурного превращения при $\sim$130°. Образцы с брутто-формулой $MnTe_{1+x}$ представляют собой смесь MnTe и $MnTe_2$. Вторая фаза тоже АФ (парамагнитная т-ра Кюри отрицательна), однако точку АФ превращения обнаружить не удалось. Ш. Коган

11044. **Магнитные свойства теллурида никеля. Утида, Кондо** (Magnetic properties of nickel telluride. Uchida Enji, Kondoh Hisamoto), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 1, 21—27 (англ.)

Исследованы магнитные свойства $NiTe_x$ (I) в зависимости от состава ($0{,}10 \leqslant x \leqslant 2{,}00$) и т-ры (от т-ры жидкого азота до 1150°). В интервале $0 \leqslant x \leqslant 0{,}65$ I ферромагнитен. До $x = 0{,}33$ образцы представляют собой смесь двух фаз, одна из которых — чистый Ni, а выше $x = 0{,}33$ — однородную ферромагнитную фазу с т-рой Кюри, заметно возрастающей с увеличением x. Эта фаза не обладает структурой NiAs. По-видимому, при $x = 0{,}33$ имеет место фазовый переход. При $x \geqslant 0{,}7$ I парамагнитен (решетка NiAs). Его восприимчивость χ убывает с x, а температурная зависимость χ не следует закону Кюри—Вейсса, особенно при высоких т-рах. Парамагнитная т-ра Кюри I отрицательна, что указывает на антиферромагнитный характер I. Точку антиферромагнитного превращения обнаружить, однако, не удалось. При 300° К зависимость $1/\chi$ I от т-ры заметно меняется. Возможно, это связано с некоторым магнитным или структурным превращением. Высокотемпературные магнитные свойства I при $x \geqslant 1{,}20$ напоминают магнитные свойства сплавов Cu — Ni (богатых Cu), что подтверждает высказывавшееся ранее мнение, что теллуриды обладают более металлич. свойствами, чем сульфиды и селениды тех же металлов. Ш. Коган

11045. **Магнитные свойства некоторых безводных хлоридов элементов группы железа. I. Магнитный резонанс. II. Интерпретация криомагнитных аномалий в $CoCl_2$, $FeCl_2$, $NiCl_2$ и $CrCl_3$. Лич, Маньюэл** (Magnetic properties of some anhydrous chlorides of the iron group. I. Magnetic resonance. II. Interpretation of the cryomagnetic anomalies in $CoCl_2$ $FeCl_2$, $NiCl_2$ and $CrCl_3$. Leech J. W., Manuel A. J.), Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 2, 210-230 (англ.)

I. Исследован парамагнитный резонанс в $CrCl_3$, $NiCl_2$, $CoCl_3$ и $FeCl_2$. Установлено наличие поглощения в $CrCl_3$ и $NiCl_3$ в интервале 13,15—293° К. В $CoCl_2$ выше т-ры максимума уд. теплоемкости T_λ обнаружено слабое уменьшение поглощения при возрастании напряженности внешнего магнитного поля H. В $FeCl_2$ резонанс не обнаружен. При понижении т-ры через T_λ в случаях $CrCl_3$ и $NiCl_2$ ширина линии возрастает, а высота кривой уменьшается. Обнаружено большое поглощение при $H = 0$, если в-во до опыта имело т-ру $< T_\lambda$, и получена кривая зависимости поглощения от т-ры (максимум около T_λ, крутое понижение в сторону больших т-р). При изменении H положение максим. поглощения для $NiCl_2$ от т-ры не зависит. Все изученные в-ва имеют аналогичные кристаллич. структуры и обладают максим. восприимчивостью в T_λ (кроме $CrCl_3$).

II. Данные, приведенные выше, объяснены на основе ферромагнетизма исследованных соединений при т-ре $< T_\lambda$. Для $CoCl_2$ при 290—410° К θ линейно убывает с возрастанием магнитного разбавления. Характер изменения θ обусловлен убыванием ферромагнитных взаимодействий между ионами, отрицательный знак при сильном разбавлении — преобладанием электрич. расщеплений над ферромагнитными взаимодействиями. Большие расстояния между соседними ионами металла и отсутствие хим. связи между ближайшими слоями Cl^- (Pauling L., The nature of the chemical bond, 1948, 188) исключают антиферромагнитные взаимодействия прямым обменом, двойным обменом и сверхобменом. Большая магнитная жесткость объясняется 2-мерностью структуры ансамбля однодоменных ферромагнитных частиц. Спонтанное намагничивание тончайших ферромагнитных слоев подтверждает эту гипотезу. Прилегание таких слоев друг к другу в рассматриваемых телах обусловливает их сходство с антиферромагнитными в-вами. Форма кривых для $CoCl_2$, $FeCl_2$ и $NiCl_2$ объяснима, если пренебречь анизотропией формы частиц по отношению к кристаллич. анизотропии. Зависимость поглощения от т-ры для $NiCl_2$ и $CrCl_3$ согласуется с большой анизотропией этих в-в. Асимметрия кривой резонанса $CrCl_3$ указывает на существование антирезонансной точки ниже T_λ. Поглощение при $H=0$ объясняется резонансом во внутренних полях, которые образованы метастабильно ориентированными ионами. Форма резонансной кривой указывает на существование сильных обменных взаимодействий. У. Копвиллем

11046. **Магнитные свойства металлического эрбия. Эллиотт, Легволд, Спеддинг** (Magnetic properties of erbium metal. Elliott J. F., Legvold S., Spedding F. H.), Phys. Rev., 1955, 100, № 6, 1595—1596 (англ.)

Приведены данные о намагниченности металлич. Er в интервале т-р 20—90°К. Начальная проницаемость обнаруживает максимум при 78°К. металл, по-видимому, становится ферромагнитным вблизи 20°К. Отмечается аналогия между свойствами Er и Dy. Ожидаемый атомный магнитный момент насыщения для состояния $^4T_{15/2}$ составляет 9 μ_B; если бы в насыщении участвовали только спины электронов, то момент составлял бы 3 μ_B. Экстраполяция эксперим. данных приводит к моменту 8 μ_B. Я. Дорфман

11047. **Интерпретация магнитных свойств диспрозия и эрбия. Неэль** (Interprétation des propriétés magnétiques du dysprosium et de l'erbium. Néel Louis), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 15, 1824—1828 (франц.)

Показано, что специфич. магнитные свойства Dy и Er (в частности, наличие температурного интервала, в котором намагниченность быстро растет с полем выше некоторого порогового поля) связаны, по-видимому, с переходом из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние под влиянием изменения с т-рой константы магнитной анизотропии. Объяснены существование порогового поля и его температурная зависимость в согласии с опытом. Ш. Коган

11048. **Отчетливый ферромагнетизм, наведенный в окиси никеля добавлением ионов лития. Пера-**

кис, Серр, Парравано, Вюше (Ferromagnétisme induit, nettement caractérisé, par addition d'ions lithium dans l'oxyde de nickel. Perakis Nicolas, Serres Alice, Parravano Giuseppe, Wucher Jules), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 10, 1275—1277 (франц.)

Измерена магнитная восприимчивость χ твердого р-ра $NiO \cdot MgO$ (1 мол. %) (**I**), а также твердых р-ров Li_2O в NiO с конц-иями Li^+ на 1 $см^3$ NiO, равными соответственно $1{,}07 \cdot 10^{20}$ (**II**), $5{,}6 \cdot 10^{20}$ (**III**) и $1{,}02 \cdot 10^{21}$ (**IV**). В интервале т-р 84—1526° K **I** парамагнитен с χ, не зависящей от поля. χ **I** практически постоянна от 84 до ~150°K, проходит через максимум $(12{,}53 \cdot 10^{-6})$ вблизи 604°K и затем убывает, следуя выше 1000°K закону Кюри — Вейсса. χ **II** ниже 780°K растет с полем (ферромагнетизм), а выше этой т-ры убывает с полем. Ферромагнитная фаза обнаружена также у **III** и **IV** с точками Кюри соответственно 565 и 265° K. Особенно сильный ферромагнетизм обнаружен у **IV**, содержащего наибольшее кол-во ионов Li^+. Поскольку чистая NiO — парамагнитна, авторы делают вывод, что ферромагнетизм «наведен» ионами Li^+. Ш. Коган

11049. Влияние ионов щелочных и щелочно-земельных металлов на начальную проницаемость марганец-цинковых ферритов. Гийо, Зега, Виллер (Influence des ions alcalins et alcalinoterreux sur la perméabilité initiale des ferrites de manganèse-zinc. Guillaud Charles, Zega Bogdan, Villers Gérard), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 19, 2312—2315 (франц.)

Исследована зависимость начальной проницаемости μ марганец-цинкового феррита (52,5 мол. % Fe_2O_3, 28,5 мол. % MnO, 19 мол. % ZnO) от конц-ии c примеси щел. и щел.-зем. металлов. С увеличением c отношение $\mu_0 : \mu$ (μ_0 — начальная проницаемость в отсутствие примеси) сначала быстро растет пропорционально c, а выше некоторой конц-ии практически не меняется. Это связано, по-видимому, с тем, что сначала ионы примеси растворяются в решетке внутри кристаллитов, а выше предела растворимости — лишь по их границам. Полученные кривые могут быть использованы для определения истинного предела растворимости S ионов каждого металла в решетке феррита. Величина S зависит от радиуса иона примеси по закону $S = a \exp(-br)$, где S в мол. %, r в Å, a и b — константы. Для щел. металлов $a=1{,}8$, $b=0{,}8$; для щел.-зем. металлов $a=1{,}8$, $b=0{,}7$. Ш. Коган

11050. О косвенном обменном взаимодействии. Вонсовский С. В., Сейидов Ю. М., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 1, 37—40

Произведен расчет косвенного обменного взаимодействия в ионных кристаллах в рамках многоэлектронной полярной модели. Рассмотрена ионная решетка типа MnO, одна часть узлов которой занята магнитными, а другая — немагнитными ионами. Принимается, что в основном состоянии каждый магнитный ион имеет по одному s-электрону в незаполненной оболочке, а немагнитный ион — по два p-электрона с противоположными спинами. Косвенное обменное взаимодействие возникает в результате переходов электронов между магнитными и немагнитными узлами. В результате разложения многоэлектронного гамильтониана в ряд по степеням малого интеграла неортогональности атомных волновых функций показано, что интеграл косвенного обменного взаимодействия отличен от нуля лишь в четвертом приближении, а не в третьем, как принималось до сих пор. Ш. Коган

11051. К теории атомных магнитных моментов в ферромагнетиках. Акулов Н. С., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 5, 935—938

Автор делает попытку определить магнитные моменты ферромагнитных сплавов, развивая теорию распределения электронов в $3d$- и $4s$-оболочках ферромагнитных атомов (Акулов Н. С., Какушадзе Т. И., Докл. АН СССР, 1951, **77**, № 4) на область низких т-р. Взаимодействие электронов этих оболочек приводит к перераспределению их плотностей и спинов, в результате чего понижается магнитный момент атома. Определив из опыта постоянную, связанную с взаимодействием, автор получает линейные зависимости магнитных моментов от плотности $3d$ и $4s$-электронов: для атомов с устойчивой группой электронов с параллельными спинами $\mu = \mu_B (11{,}59 - 1{,}0984n)$, для атомов с устойчивой группой электронов с антипараллельными спинами $\mu = \mu_B (n - 5{,}776)$. По этим ф-лам можно определить магнитные моменты сплавов с удовлетворительной точностью. А. Зимин

11052. О медленном химическом разрушении плоскостей спайности кальцита. Радер (Über den langsamen chemischen Abbau von Kalzit-Spaltflächen. Rader Ernst), Anz. Österr. Acad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl., 1955, **92**, № 1-15, 229—231 (нем.)

Изучалось изменение отражательной способности R плоскостей спайности кальцита после травления их слабыми р-рами уксусной к-ты. Опыты проводились на трех спайных выколках кристаллов из различных месторождений. Результаты представлены в виде кривых, которые имеют квазипериодич. ход, причем максимумы составляют 87%, а минимумы 63% от способности отражения непротравленной плоскости спайности. Такой характер изменения R автор объясняет периодич. сменой в структуре слоев различного строения, параллельных трем направлениям спайности. Подобное же явление наблюдалось и при изучении микрохрупкости кристаллов кальцита. Г. Попов

11053. Двупреломление и двойникование в кремнии. Кайзер, Кон (Birefringence and twinning in silicon. Kaiser W., Kohn J. A.), Acta Metallurgica, 1956, **4**, № 2, 220—221 (англ.)

При наблюдении отполированных кристаллов Si в скрещенных николях с использованием ИК-отражательной трубки видны параллельные двупреломляющие полосы. Последние по своему характеру аналогичны слоям оптически одноосных кристаллов. Обсуждены возможные причины этого явления. С. Бацанов

11054. Распределение минералов по видам симметрии. Балашова М. Н., Шафрановский И. И. В сб.: Кристаллография, Вып. 5. М., Металлургиздат, 1956, 203—212

Приведена сводка распределения кристаллов минералов по видам симметрии. Э. Гилинская

11055. Фигуры давления на гранях алмаза. I. Грань октаэдра. Хаус, Толанский (Pressure crack-figures on diamond faces. I. The octahedral face. Howes V. R., Tolansky S.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A230**, № 1182, 287—293 (англ.)

При надавливании на грани {111} алмаза полусферич. алмазным индентором развиваются фигуры давления в виде шестиугольника, очерченного трещинами. Интерферометрич. исследование показало, что материал возле трещины приподнят, обрываясь круто с внутренней стороны шестиугольника и опускаясь полого с наружной его стороны. При микроскопич. наблюдении с помощью фазово-контрастного метода трещины выглядят светлыми линиями на темном фоне. Внешняя по отношению к шестиугольнику темная область имеет треугольное очертание. Потемнение в области фигуры давления объясняется объемностью развития трещин, которые распространяются по плоскостям октаэдра под углом 70,5° к наблюдаемой плоскости (111). Помимо трещин в теле кристалла возникают также другие искажения структуры. На основании подъема материала возле трещин высказывается предположение о том, что при этом имеет место микропластич. течение.

Подсчитано, что первые трещины, образующие фигуру давления, возникают при напряжении $1{,}4 \cdot 10^{11}$ *дн/см²*. При дальнейшем возрастании напряжения увеличивается число трещин и в конце концов может произойти выкалывание части кристалла в области фигуры давления. А. Урусовская

11056. **Связь между поверхностным напряжением и габитусом кристалла. VI. Милоне, Четини** (Relazioni tra tensione superficiale e habitus cristallino. VI. Milone Mario, Cetini Giuseppe), Gazz. chim. ital., 1954, **84**, № 1, 133—142 (итал.)
Часть V см. Ann. Chimica, 1951, **41**, 323.

11057. **Пересечения двойниковых полос {301} и {101} в олове. Маруямо, Кихо** (Intersections of {301}, {101} twin bands in tin. Maruyama Saiyu, Kiho Hiroshi), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 5, 516—521 (англ.)
Изучены явления вторичного двойникования при динамич. разрушении монокристаллов β = Sn, выращенных методом Чохральского. Э. Гилинская

11058 **Д. Переходные процессы и вторичная эмиссия при бомбардировке положительными ионами инородных пленок на чистых металлах. Аюханов А. Х.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Среднеаз. ун-т, Ташкент, 1956

11059 **Д. Исследование мозаичной структуры кристаллов алюминия в связи с условиями кристаллизации. Соснина Е. И.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н. Ин-т металлофиз. АН УССР, Киев, 1956

11060 **Д. Исследование процессов диффузии металла в металл методом меченых атомов (применительно к технологии оксидного катода). Васильев В. П.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Среднеаз. ун-т, Ташкент, 1956

См. также: Рентгеногр. исслед. 10899, 11144, 11179, 11182, 11262, 11266, 11442, 11455, 11459, 11498, 11499, 11507, 11894, 11912, 12192, 12508, 12510. Электроногр. исслед. 11263, 11914. Магнитный резонанс 10881—10883. Термодинамика кристаллов 11123, 11127, 11135, 11139. Магнитные св-ва кристаллов 10887, 10914, 11460, 12588. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 10849—10851, 10854, 10857, 10863, 10868, 10875, 10877, 11512. Рост кристаллов 11160—11162, 11202, 12239, 12519. Природа хим. связи в кристаллах 10836, 12509. Приборы и оборудование 12228—12232, 12237, 12238, 12306, 14190. Персоналии: Е. С. Федоров 10759—10763. Симпозиум: релаксационные явления 10807. Электропроводность и флуоресценция ароматических углеводородов 10871. Полупроводники и катализ 11274—11277

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ. ●

Редактор *А. Б. Алмазов*

11061. **Релаксация неравновесного распределения частиц с колебательными степенями свободы. I. Релаксация системы гармонических осцилляторов, обусловленная столкновениями. II. Влияние вероятностей переходов, обусловленных столкновениями, на процесс релаксации. Рубин, Шулер** (Relaxation of vibrational nonequilibrium distributions. I. Collisional relaxation of a system of harmonic oscillators. II. The effect of the collisional transition probabilities on the relaxation behavior. Rubin Robert J., Shuler Kurt E.), J. Chem. Phys, 1956, **25**, № 1, 59—67; 68—74 (англ.)

I. Для исследования динамики процесса релаксации в неравновесной системе гармонич. осцилляторов рассматривается 2-х-атомный газ X_2 (или XY), содержащийся в небольшой конц-ии в другом инертном газе А. Неравновесное состояние в такой системе может быть получено путем интенсивного освещения смеси; при этом молекулы X_2 (но не А), возбуждаясь, поглощают свет. После выключения источника газ X_2 возвращается в равновесное состояние, распределяя в газе А путем столкновений полученную энергию. Исходным является ур-ние $dx_i(t)/dt = -Z[\Sigma_{j,j<i} P_{ij}N^- x_i(t) + \Sigma j,j > > P_{ij}N^+_{ij}x_i(t)] + Z[\Sigma_{j,j<i} P_{ij}N^+_{ij}x(t) + \Sigma_{j,j>i} P_{ij} \times \times N^- x_i(t)]$, $i = 0,1,2\ldots,\infty$, где i нумерует колебательные уровни X_2, $x_i(t)$ — число молекул в единице объема в состоянии i, P_{ij} и P_{ji} — вероятности переходов между соответствующими уровнями при столкновениях, Z — число столкновений молекулы X_2 в единицу времени при плотности в одну молекулу на единицу объема, N^+_{ij} и N^+_{ji} — конц-ии молекул А с энергиями, достаточными для возбуждения при столкновениях молекул X_2 соответственно с i на j $(j > i)$ и с j на i $(i > j)$. N^- — конц-ия молекул А, получающих энергию молекул X_2 при переходе $k \to l$ $(k > l)$; оно равно полному числу N молекул А, поскольку столкновениями X_2 — X_2 пренебрегают. Используя предположение $N^+_{i-1,j} = N^+_{i,i+1} = = N\exp(-\theta)$, $\theta = h\nu / kT$ и результат другой работы $P_{n,n+1} = (n+1)P_{10}$ (1) (Landau L., Teller E., Phys. Z. Sowjetunion, 1936, **10**, 34), авторы получают дифференциально-разностное ур-ние $(1/k_{10})\,dx_n/dt = (n+1) \times \times e^{-(n+1)\theta}[e^{(n+1)\theta}x_{n+1} - e^{n\theta}x_n] - ne^{-n\theta}[e^{n\theta}x_n - e^{(n-1)\theta} \times \times x_{n-1}]$, где $k_{10} = ZNP_{10}$ — вероятность перехода в единицу времени. Введением функции распределения $u(y,t)$ такой, что при y целом $u(n,t) = x_n(t)$, оно сводится к ур-нию $(1/k_{10})(\partial u(y,t)/dt) = \partial/\partial y\{ye^{-\theta y}\,\partial/\partial y[e^{\theta y}u(y,t)]$ (2), которое решено при граничном условии $k_{10}ye^{-\theta y}\partial/\partial y \times \times [e^{\theta y}u(y,t)] = 0$ при $y = 0$ и $y = \infty$ (3) и начального условия $u(y,0) = f(y)$ и $\int_0^\infty f(y)\,dy = N'$, где N' — конц-ия молекул X_2. Рассмотрены случаи $f(y) = N'\delta(y - y_0)$ и $f(y) = N'(\theta/c)e^{-\theta y/c}$, где c — постоянная. Показано, что больцмановское начальное распределение с «т-рой» T_0 приближается к конечному больцмановскому распределению с т-рой T в случае $T_0 > T$ через последовательность больцмановских распределений с т-рой $T'(t)$, зависящей от времени $T_0 \geqslant T'(t) \geqslant T$. Начальное δ-распределение переходит в равновесное больцмановское через последовательность неравновесных распределений. Процесс релаксации средней энергии определяется исключительно средней энергией начального распределения и не зависит от вида начального распределения. Время релаксации средней энергии $\sim 1/k_{10}\theta$. Пренебрежение радиационными переходами ограничивает применимость результатов областью сравнительно высоких давлений.

II. Ф-ла для вероятностей Ландау-Теллера (1) (см. реф. I части) заменена соотношением $P_{n+1,n} = P_{n,n+1} = pe^{(n+1)a}$, где a — постоянная и p — пропорционально P_{10}. Соответственно изменяются дифференциально-разностное ур-ние, ур-ние в частных производных (2) и граничные условия (3). Сравнение решений для δ-образного и больцмановского начальных распределений с результатами сообщения I показывает, что процесс релаксации существенно зависит от соотношения между вероятностью перехода и номером уровня. В. Цукерман

11062. **О коэффициенте теплопроводности и вязкости жидкостей и сжатых газов. Предводителев А. С.**, Сб. посвящ. памяти акад. П. П. Лазарева. М., АН СССР, 1956, 84—112

Считая тепловые движения континуальной системы беспорядочно распространяющимися волновыми процессами и пользуясь понятием местной во времени и пространстве т-ры (так что термодинамич. т-ра есть средняя от местной; ср. Власов А. А. Теория многих частиц. Гостехиздат, 1950), автор получает соотношение $(1+\beta)\times\times W/2=G$, в котором $W^2/2$ — средняя кинетич. энергия единицы массы, G — средняя фазовая скорость импульса температурных флуктуаций, β — отношение средней потенциальной энергии к средней кинетической. Это соотношение, идеи Дебая о тепловом движении как совокупности акустич. колебаний и результаты Эккерта (Eckert, Phys. Rev., 1948, 73, 68) использованы для вывода известной ф-лы автора для теплопроводности жидкости. Рассматриваются адиабатич. инварианты для средних тепловых скоростей молекул и для упругих тепловых волн. С использованием этих инвариантов выводятся, самые общие, по мнению автора, соотношения для теплопроводности $k=k_0+B\rho^{1/3}$ и вязкости $\eta=\eta_0+C/v^{1/3}(v-b)$. В этих ф-лах первые слагаемые представляют собой части, подсчитываемые по обычным газокинетич. законам, B и C выражаются через адиабатич. инварианты, β и другие величины, характеризующие жидкость, v — уд. объем, b — постоянная, ρ — плотность. В результате сопоставления полученных ф-л с литературными и эксперим. данными показано, что эти ф-лы в общем удовлетворительно согласуются с измерениями. В. Цукерман

11063. Параметры отклонения для полей межмолекулярных сил молекул углеводородов. Мак-Каубри (Deviation parameters in the intermolecular force fields of hydrocarbon molecules. McCoubrey J. C.), Fuel, 1956, **35**, № 3, 343—346 (англ.)

По данным о давлении пара, энтропии испарения и сжимаемости рассчитаны для углеводородов и некоторых других молекул и табулированы параметры отклонения ω, введенные ранее в связи с обобщением теоремы соответственных состояний (РЖХим, 1956, 28393) и применяемые при расчете отклонений свойств газов от леннард-джонсовских состояний. Величины параметров отклонения, полученные из расчетов на основе различных данных, несколько отличаются одна от другой, поэтому при расчете некоторого свойства следует пользоваться лишь соответствующими ω. Небольшие молекулы имеют небольшие ω. Величины ω для изопарафинов всегда меньше соответствующих величин для *н*-парафинов. Рост ω с ростом длины цепи у *н*-парафинов связан с увеличением анизотропии межмолекулярных сил. Предварительное исследование связи ω со вторым вириальным коэфф. и приведенной вязкостью паров углеводородов не дало возможности удовлетворительно и просто согласовать понятие ω с наблюдениями. В. Цукерман

11064. Самодиффузия в низших йодистых и бромистых алкилах. Стейн, Карман (Self-diffusion of the lower alkyl iodides and bromides. Stein L. H., Carman P. C.), J. S. Afric. Chem. Inst., 1956, **9**, № 1, 55—65 (англ.; рез. африк.)

Методом капиллярной трубки (Anderson, Saddington, J. Chem. Soc., 1949, 381; Wang, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 510) измерен коэфф. самодиффузии: в йодистом метиле 2,43±0,10; 1,58 и в йодистых и бромистых этиле 1,98±0,10; 1,52; 2,28±14; 1,90, *н*-пропиле 1,99±0,12; 2,20, 1,71±0,7; 1,99, изопропиле 2,08±0,10; 1,96; 1,88±±0,9; 1,84, *н*-бутиле 2,01±0,09; 1,95; 1,93±0,7; 1,83, изобутиле 2,34±0,8; 1,95; 2,20±0,14; 1,98 и *втор*-бутиле 2,09±0,10; 2,13; 1,99±0,14; 1,85. Числа, следующие за каждым в-вом, указывают его энергии активации E_1 (первое и третье число) и E_2 (второе и четвертое число), входящие в ф-лы $D=D_0\exp(-E_1/RT)$ и $\eta=\eta_0\exp(E_2/RT)$ (D — коэфф. самодиффузии, η — коэфф. вязкости); первая пара чисел относится к йодидам, вторая — к бромидам. Расчеты проводились по трем наблюдениям при 7,35; 19,35 и 30,00°. Энергии активации самодиффузии согласуются с энергиями активации вязкого течения в соответствии с требованиями теорий Френкеля и Эйринга. Величина $D\eta/T$ постоянна, но значения параметров, полученные из ур-ний Эйринга, Френкеля и Стокса—Эйнштейна, плохо согласуются с наблюдениями. При измерениях использовались изотопы J^{131} и Br^{82}. В. Цукерман

11065. Вязкости жидкостей при повышенных температурах и давлениях: вязкость бензола от 90° до критической температуры. Хейкс, Орбан (Liquid viscosities at elevated temperatures and pressures: viscosity of benzene from 90° to its critical temperature. Heiks John R., Orban Edward), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 8, 1025—1027 (англ.)

Предложен новый вариант вискозиметра с падающим шариком: в шарике содержится радиоактивное в-во, излучение которого регистрируется счетчиками, работающими по схеме совпадения; это позволяет отмечать уровень, на котором находится шарик, и тем самым время падения. Измерена (в *спуазах*) вязкость C_6H_6 (в скобках указаны т-ры в°С): 0,286 (90); 0,261 (100); 0,210 (125); 0,171 (150); 0,144 (175); 0,121 (200); 0,100 (225); 0,082 (250); 0,065 (275); 0,062 (280); 0,059 (285); 0,056 (288,5). А. Алмазов

11066. Рассеяние света водой. Краут, Дандлайкер (Light scattering by water. Kraut J., Dandliker W. B), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1544—1545 (англ.)

Исследовалась зависимость рассеяния воды от угла рассеяния на аппаратуре, описанной ранее (Zimm B. H., J. Chem. Phys., 1948, **16**, 1099). Результаты представлены графически и сравнены с кривой, вычисленной по ф-ле Штокмейера, которая справедлива для анизотропных частиц, возбужденных неполяризованным светом (измерения производились с неполяризованным светом Hg-дуги). Автор делает вывод, что рассеяние воды мало отличается от релеевского, а отклонения связаны с ее молекулярной анизотропией. Значения релеевского при 90° для 3650 А 6,80·10⁻⁶ *см*⁻¹, для 4047 А 4,05·10⁻⁶ *см*⁻¹, для 4358 А 2,89·10⁻⁶ *см*⁻¹, для 5461 А 1,05·10⁻⁶ *см*⁻¹. О. Юрьева

11067. Расширение ртути и расплавленной двуокиси кремния между 0 и 300°. Кук (The expansion of mercury and fused silica between 0 and 300 C. Cook A. H.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7**, № 8, 285—293 (англ.)

Обзор методов определения коэфф. термич. расширения жидких Hg и SiO_2. Автор приходит к выводу, что метод гидростатич. уравновешивания холодного и нагретого столбиков Hg является наиболее удовлетворительным. Одна из предложенных ранее (Beattie J. A. и др., Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 1941, **74**, 371—388) ф-л наиболее точно описывает расширение SiO_2. А. Алмазов

11068. Полиморфные превращения в жидкой монохлоруксусной кислоте. Катаева Л. М., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 3, 645—650

Измерялись плотность и вязкость (на вискозиметре Оствальда закрытого типа) монохлоруксусной к-ты в жидком и переохлажденно-жидком состоянии (46—70° с интервалами 1—2°). Установлено, что вязкость монотонно, а плотность линейно падает с ростом т-ры. Обработка результатов по известному способу (Славянский В. Т., Докл. АН СССР, 1947, 58 1077; РЖХим, 1954, 28539; Yrany E. P., J. Amer Chem. Soc., 1938, **60**, 2106; 1939, **61**, 1734) позволила обнаружить 2 полиморфных превращения в жидкой монохлоруксусной к-те, соответствующих превращению модификаци

$\gamma \to \beta$ и $\beta \to \alpha$. При построении графиков с функциональной шкалой для одного и того же полиморфного в-ва по многим стандартам найдено, что в некоторых случаях полиморфные превращения не отражаются на графике. В связи с этим указывается на необходимость формулировки дополнительных критериев, которым должно удовлетворять стандартное в-во в методе В. Т. Славянского. Е. Бабенков

11069. **Определение коэффициента диффузии в жидкости методом насыщения из газовой фазы.** Багров Н. Н., Веркин Б. И., Долгополов Д. Г., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 2, 476—478

Излагается метод определения коэфф. диффузии в жидкости путем ее насыщения парами другого в-ва. Предложены ф-лы: $\Delta Q / Q = C_0 (m / M) [1 - 8 / \pi^2 \exp \times \times (-\pi^2 Dt / l^2)]$ (1), $\Delta Q/Q = 4C_0 (m/M) \{1/\pi (\sqrt{\pi Dt}/l) [1/2 - -\exp(-l^2/Dt)] + [1 - \Phi(l/\sqrt{Dt})]\}$ (2), где $\Delta Q / Q$ — относительное увеличение веса жидкости в результате диффузии, D — коэфф. диффузии, c_0 — конц-ия насыщ. р-ра паров в жидкости, l — глубина слоя жидкости, M и m — массы атомов р-рителя и растворенного в-ва, t — время. Ф-ла (1) относится к случаю $\pi Dt > l^2$ (большая продолжительность опыта или малая глубина жидкого слоя), ф-ла (2) — для случая $\pi Dt < l^2$. Метод состоит в построении эксперим. кривой $\Delta Q / Q = f(1/l)$, определении тангенса угла наклона $(1/l < 1)$ и длины отрезка, отсекаемого на оси ординат $(1/l > 1)$, вычислении отношения этих двух величин, равного $2\sqrt{Dt/\pi}$, из которого затем вычисляется величина D. Предложенный метод был проверен авторами на системе пары этилового спирта — октойль и показал хорошее совпадение эксперим. и вычисленных величин. С. Бык

11070. **Скорость и поглощение ультразвуковых волн в некоторых неассоциированных жидкостях под высоким давлением.** Мифсуд, Нолл (Velocity and absorption of ultrasonic waves in several nonassociated liquids under high pressure. Mifsud J. F., Nolle A. W.), J. Acoust. Soc. America, 1956, **28**, № 3, 469—477 (англ.)

Методом отраженных импульсов измерены скорость и поглощение ультразвука в CCl_4, C_6H_6 и CS_2. Результаты представлены графически; величина v/v_0 (v — скорость звука при определенной т-ре и давлении, v_0 — скорость звука при той же т-ре и атмосферном давлении) монотонно, почти линейно (во всех случаях кривые обращены слабой выпуклостью вверх) растет с давлением p для CCl_4 $1 \leqslant v/v_0 \leqslant 1{,}45$ (50) и $1 \leqslant v/v_0 \leqslant 1{,}45$ (25) при $0 \leqslant p \leqslant 1360$ *атм* (в скобках указаны соответствующие т-ры), для C_6H_6 $1 \leqslant v/v_0 \leqslant 1{,}50$ (70), $1 \leqslant v/v_0 \leqslant \leqslant 1{,}43$ (50) при $0 \leqslant p \leqslant 1360$ *атм* и $1 \leqslant v/v_0 \leqslant 1{,}21$ (25) при $0 \leqslant p \leqslant 680$ *атм*, для CS_2 $1 \leqslant v/v_0 \leqslant 1{,}33$ (40), $1 \leqslant v/v_0 \leqslant 1{,}31$ (25) и $1 \leqslant v/v_0 \leqslant 1{,}27$ (0) при $0 \leqslant p \leqslant 1360$ *атм*. Измерения проводились для CCl_4 на 4,85 и 10,0 *Мгц*, для C_6H_6 на 5,0 *Мгц* и для CS_2 на 2,0 *Мгц*. Величина α / α_0 (α — соответствующие коэфф. поглощения) для всех исследованных в-в убывают от единицы приблизительно до 0,4 при $0 \leqslant p \leqslant 1360$ *атм*, незначительно уменьшаясь с ростом т-ры при заданном давлении. Сопоставление результатов для CCl_4 с теорией структурной релаксации показывает, что эта теория приблизительно правильно предсказывает влияние давления на поглощение при постоянной т-ре, но расходится с наблюдениями в оценке величины поглощения и влияния давления на температурный коэфф. поглощения и на время релаксации. Теория термич. релаксации, нуждающаяся, по мнению автора, в более корректной формулировке и требующая большего кол-ва данных по сравнению с полученными в данной работе, удовлетворительно согласует тем не менее наблюдения по поглощению с оценками влияния давления на время релаксации и на долю теплоемкости, обусловленную релаксацией; кроме того, эта теория, по-видимому, в состоянии объяснить избыточное поглощение в неассоциированных жидкостях. Показано, что ур-ние состояния Тонкса дает приблизительно правильную величину барич. коэфф. скорости звука в CS_2. В. Цукерман

11071. **Соотношение между вязкостью и температурой кипения жидких гомологов.** Палит (Interrelationship between viscosity and boiling point of homologous liquids. Palit Santi R.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2740—2743 (англ.)

Комбинируя ф-лу Этвёша и ур-ние Гульдберга T (кр.)= $3T$ (кип.)/2 с другой ф-лой (Palit Indian J. Phys. 1952, 26, 627), автор получает следующее соотношение для ряда гомологов: $\ln(\eta M) = m_1 T$ (кип.) $+ m_2$. Здесь η — вязкость, M — мол. вес, m_1 и m_2 — постоянные. Сравнение этого соотношения с литературными данными для рядов углеводородов C_5—C_{17} и C_{17}—C_{35} дало хорошее согласие. Получены следующие ф-лы, связывающие вязкость η, число атомов углерода n и M (в скобках указан литературный источник, из которого взята функция ηM для вывода соответствующей ф-лы: $\ln \eta M = = AM^{1/2} + C$ (Walker, J. Chem. Soc. 1894, **65**, 193, 795); $\ln \eta M = A (20500n)^{1/2} + C$ (Aten J. Chem. Phys. 1937, **5**, 260, ур-ние для монопроизводных парафинов) и $\ln \eta M = A \ln(n + 4{,}4) + C$ (Egloff, Sherman, Dull, J. Phys. Chem. 1940, **44**, 730, ур-ние для углеводородов). Эти ф-лы также согласуются с литературными эксперим. данными. А. Алмазов

11072. **Показатель преломления жидкого гелия.** Эдуардс (The index of refraction of liquid helium. Edwards M. H.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 8, 898—900 (англ.)

В результате измерения показателя преломления n жидкого He в области 1,5—4,0° (220 эксперим. точек) установлено, что n растет от ~1,0296 при 1,6° до 1,0298 и далее убывает до 1,0257 при 4,2°. А. Алмазов

11073. **Течение жидкого гелия через пористое стекло.** Аткинс, Секи, Кондон (Flow of liquid helium through porous Vycor glass. Atkins K. R., Seki H., Condon E. U.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 2, 582—583 (англ.)

Исследовалось протекание жидкого He через трубки диам. 0,7 и длиной 30 *см* из стекла Vycor (Nordberg M. E., J. Amer Ceram. Soc. Bull., 1944, **27**,299). Пористое стекло заполняло 17 *см* длины трубок. Трубки погружались в жидкий He и наблюдалась скорость выравнивания уровней в ванне и трубке после поднятия или опускания последней. Установлено, что заметное протекание He II через поры появляется лишь при понижении т-ры до значений, меньших крит. T(кр.). Величины $T_{(кр.)}$ для разных значений среднего диаметра (d) пор (определенных из адсорбционных измерений) составили: 1,68 и 1,78°K при $d = 57$ A, 1,64°K при 50 и 1,36°K при 42A. Это находится в качеств. согласии с данными по сверхтекучести ненасыщ. He-пленок, однако толщины пленок, соответствующие различным наблюденным $T_{(кр.)}$ (РЖХим, 1956, 12546), в несколько раз меньше d. Различие может быть связано с наличием неподвижного пристенного слоя и с геометрич. неправильностью пор. Р. Ченцов

11074. **О теплопроводности газов и паров.** Сэлчану, Божен (Sue la conductibilité thermique des gaz et des vapeurs. Sălceanu Constantin, Bojin Stelian), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 3, 237—239 (франц.)

Описан метод измерения коэфф. теплопроводности газов и паров, отличающийся от обычных методов нагретой нити возможностью измерять одновременно сопротивление нагретой нити R и силу нагревающего тока. Нагретая нить образует с тремя другими сопротивлениями R_0, R_1, R_2 мост Уитстона. R_0 представляет собой

магазин сопротивлений на $1000R$; $R_1 \cong R$ и $R_2 = 1000R_1$. Мост питается от батареи, соединенной последовательно с потенциометром и реостатом. Точность измерения 0,03%. Исследуемый газ вводится в металлич. трубку, которая термостатируется при 30° и соединяется с Hg манометром и вакуум-насосом. Измеряется сила тока при вакууме в трубке I_0 при заполнении трубки водородом (I_1) и исследуемым газом (I). Теплопроводность λ вычисляется по ф-ле: $\lambda = \lambda_1 (I^2 - I_0^2) / (I_1^2 - I_0^2)$, где λ_1 — теплопроводность H_2. Потерями тепла за счет конвекции можно пренебречь. Применялись нити из Cu, Ag, Ni, Fe диам. 0,05—0,2 *мм* $\lambda \cdot 10^7$ H_2 : 4,360; CO_2 : 381; воздух: :612. Зависимость λ от I^2 при различных т-рах выражается прямыми, пересекающимися в одной точке. Отрезок от начала координат до этой точки соответствует потере тепла нитью и подводящими соединениями; величина этого отрезка зависит от предварительной обработки нити.

Б. Анваер

11075. Температура инверсии для термодиффузионного фактора газов. **Кайл, Ро** (The inversion temperature of gaseous thermal diffusion factors. Kyle E., Raw C. J. G.), J. S. Afric. Chem. Inst., 1956, **9**, № 1, 1—4 (англ.; рез. африк.)

Термодиффузионный фактор α, определяемый соотношением $\alpha = k_T / x_1 x_2$ (x_1 и x_2 — молярные конц-ии двух газов, k_T — термодиффузионное отношение теории Чапмена—Энскога), связан с абс. т-рой T ф-лой $\alpha = \alpha_0(1 - A/T)$, в которой α_0 — предельное значение α при высоких т-рах и A — постоянная (Brown, Phys. Rev., 1940, **58**, 661). Т-ра T_0, при которой α меняет знак (точка инверсии), удовлетворяет равенству $1 - A/T_0 = 0$, так что A выражается через T_0. Из этих соотношений получается $T_0 = T(\alpha_0 - \alpha)/\alpha_0$. Как известно (Stier, Phys. Rev., 1942, **62**, 548; РЖХим, 1955, 33994), $R_T = \alpha\,(\text{exp}) / \alpha\,(\infty)$ (α (exp) — эксперим. величина, $\alpha(\infty)$ — величина, рассчитанная для модели жестких сфер) связана с постоянными a и b соотношением $R_T = a \ln (T/b)$. При т-ре инверсии $\ln (T_0/b) = 0$, так что T связана с b. Показано, кроме того, что в точке инверсии $(\partial \ln D / \partial \ln T)_p = 0{,}8$, где D — коэфф. диффузии, определяемый в известной теории (Hirschfelder и др. Molecular theory of gases and liquids. Wiley, 1954). Приведенные равенства позволяют оценивать T_0 по различным независимым данным.

А. Алмазов

11076. Интегральный эффект Джоуля-Томсона для водорода при низких температурах и давлениях до 120 *ати*. **Кёппе** (Der integrale Thomson-Joule-Effekt von Wasserstoff bei tiefen Temperaturen und Drücken bis zu 120 atü. Koeppe W.), Kältetechnik, 1956, **8**, № 9, 275—279 (нем.)

На аппаратуре, сходной с описанной ранее (Zelmanov J. L., J. Phys. USSR, 1940, **3**, 43), наблюдался эффект Джоуля-Томсона для водорода при $44{,}8 \ll T \ll 80{,}8°$ K и давл. до 120 *ати*. Результаты представлены энтальпийной диаграммой. При 64—80° измерения хорошо согласуются с данными других авторов (Johnston H. L. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 2367). Энтропийная диаграмма, полученная ранее (Woolley H. W. и др., Bur. Stand. Journ. Res., 1948, **41**, 379), должна быть несколько исправлена. См. также РЖХим, 1956, 60983.

А. Алмазов

11077. Структонная теория стекол и растворов. **Хаггинс** (The structon theory of glasses and solutions. Huggins M. L.), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 8, 606—613 (англ.)

В случае натровосиликатных стекол и многих жидких р-ров кривые, представляющие зависимость свойств от состава, обнаруживают определенные изломы. Для их объяснения вводится понятие структона, определяемого как «атом (молекула или группа атомов данного рода) в определенном окружении». Под последним понимаются только непосредственно соприкасающиеся атомы. Структура чистого кремнезема рассматривается состоящей из двух типов структонов: атома Si, окруженного четырьмя атомами O Si(4,O) и атома O между двумя атомами Si O(2Si). При добавлении Na_2O появляются структоны новых типов. Допустив присутствие в стекле определенных типов структонов, можно, исходя из принципа электронейтральности, вывести ур-ния, определяющие относительные кол-ва каждого типа структонов и границы составов, в которых присутствие этих типов возможно. Для объяснения зависимости уд. объема натровосиликатных стекол от состава автор подбирает комбинации типов структонов таким образом, чтобы области, в которых наблюдается линейная зависимость между указанными величинами, соответствовали определенной комбинации, а изломам кривой соответствовали переходы от одной комбинации к другой. Автор считает, что возможность подобного подбора свидетельствует о реальности допускаемых им типов структонов. Перегибы на диаграммах состояния состав — свойство жидких р-ров органич. соединений также истолковываются путем предположения об образовании различных типов структонов, состоящих в этом случае из органич. молекул. Предлагается правило, определяющее миним. число типов структонов в данной системе (см. РЖХим, 1956, 55194).

Ю. Шмидт

11078. Радиоактивность некоторых стекол XIX столетия. **Мандевилл** (The radioactivity of Victorian glass. Mandeville C. E.), J. Franklin 1956, Inst., **261**, № 6, 666 (англ.)

В прошлом столетии соединения урана, в частности диуранат натрия, часто применялись в качестве добавок к хрустальному и натрово-кальциевым стеклам для получения желто-зеленых оттенков. Присутствие соединений урана в трех образцах стекол обнаружено автором с помощью γ-счетчика. У этих стекол наблюдалась также сильная зеленая флуоресценция под действием УФ-лучей, характерная для группы UO_2^{2+}.

Ю. Шмидт

См. также: Термодинамика 10901, 11112, 11114, 11116, 11120, 11125. Межмол. взаимодействие 10836. Строение и физ. характеристики 11126, 11129—11138, 11151, 11164, 11165, 11185, 11204, 11209

ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

11079. Новые изотопы: Er^{172} и Tu^{172}. **Нетавей, Мичел, Нервик** (New isotopes: Er^{172} and Tm^{172}. Nethaway D. R., Michel M. C., Nervik W. E.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 1, 147—148 (англ.)

Изучались изотопы Tu и Er. Препарат Er_2O_3 (18 *мг*) облучался нейтронами из реактора в течение 3 дней. Отделение Tu от Er производилось в ионообменной колонке, наполненной смолой дауэкс-50 (элюирование — 1 мин. молочной к-той). Найдена новая активность Tu^{172}, равная 15 000 распадов в минуту с $T_{1/2}$ 63,6±0,3 часа. Найдена также новая активность Er^{172} с $T_{1/2}$ 49,8±1 часа. $T_{1/2}$ были получены в результате исследования графика зависимости значения активности с учетом поправки на неодинаковое время роста различных образцов от времени. Исправленные активности A для Tu задаются ф-лой: $A = \{A'[\exp(-\lambda_1 t_s) - \exp(-\lambda_2 t_s)]/[\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)]\}\,[(\text{Tu})_{\text{вых}}(\text{Er})_{\text{вых}}]^{-1}$, где A' — наблюдаемая

активность для Tu, t — время роста, а t_s — стандартное время отсчета. γ-Спектр Tu^{172} исследовался с помощью 50-канального анализатора импульсов и спектрометром с NaJ(Tl). Были получены γ-линии с E 1,79; 1,44; 1,09 и 0,076 *Мэв*. Подтверждены полученные ранее значения $T_{1/2}$ для Er^{165} и Er^{171}, равные 10 и 7,5 час. соответственно. Г. Соколик

11080. **Нейтронно-дефицитные изотопы Pb и Tl. II. Массовые числа 204, 202, 201 и 200. Бергквист, Бергстрём, Херландер, Хультберг, Слетис, Соколовский, Вапстра, Видлинг** (Neutron deficient isotopes of Pb and Tl — II. Mass numbers 204, 202, 201, and 200. Bergkvist K. E., Bergström I., Herrlander C. J., Hultberg S., Slätis H., Sokolowski E., Wapstra A. H., Wiedling T.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 372, 65—69 (англ.)

Из Tl, облученного дейтронами с E (макс.) 25 *Мэв* и протонами с E (макс.) 190 *Мэв*, извлекалась почти свободная от носителей активность Pb. Найдены E_γ-излучения изомера Pb^{204m}, равные 913, 374 и 899,3 *кэв*. Показано, что слабые конверсионные линии с E_γ 460, 383 и 401 *кэв*, отнесенные ранее к γ-лучам Pb^{202}, принадлежат γ-переходам в Tl. Предполагается, что примерно в 10% случаев Pb^{202m} распадается K-захватом в изомерное состояние Tl^{202m} с малым $T_{1/2}$. При распаде Pb^{201} обнаружено свыше 15 γ-линий. При этом не получено указаний на существование в Pb^{201} долгоживущего изомерного состояния. $T_{1/2}$ изомерных состояний Pb^{200} не превышает часа. Найдены конверсионные линии. Tl^{200} с $T_{1/2}$ 27 час. (Сообщение I см. РЖХим, 1956, 77266.) П. Ш.

11081. **Свойства Bk^{245}. Магнуссон, Фридман, Энгелкемейр, Филдс, Уагнер** (Properties of Bk^{245}. Magnusson L. B., Friedman A. M., Engelkemeir D., Fields P. R., Wagner F., Jr), Phys. Rev., 1956, **102**, № 4, 1097—1103 (англ.)

Излучения Bk^{245} с $T_{1/2}$ 5 дней измерены электронным спектрометром, люминесцентным спектрометром и анализатором α-импульсов. Наблюдались электроны конверсии, соответствующие переходам с $250 \leqslant E \leqslant 390$ *кэв*. Электромагнитный спектр содержит L и K-рентгеновское излучение, а также γ-лучи с E 250 и 380 *кэв*. Bk^{245} распадается через захват электрона ($L/K = 0{,}33$) на уровень Cm^{245} с E 250 *кэв*. Коэфф. конверсии указывают на принадлежность 250-*кэв* перехода к типу $M1$. 60% разветвленного распада идет на уровень с 630 *кэв*. Время жизни возбужденных состояний меньше $2 \cdot 10^{-9}$ сек. $T_{1/2}$ α-распада равен 13 лет. Найдены 3 α-группы с E 5,89; 6,17 и 6,37 *Мэв*. Приведена схема распада. Резюме авторов

11082. **Период полураспада Ag^{110}. Бреслав В. И.** Latv. PSR zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 6, 97—98

Исследовался распад γ-активного Ag^{110}, полученного по р-циям (d, p) и (n). $T_{1/2}$ Ag^{110} измерен методом дифференциальных ионизационных камер. В качестве эталона использован Co^{60}. $T_{1/2}$ вычислялся по ф-ле $T_{1/2} = \ln 2 \cdot t / \ln [I_0 / I_0 - \Delta I]$, где t — время измерения, I_0 — ионизационный ток в момент $t = 0$, а ΔI — разность токов в данный момент времени. Ag^{110} был приготовлен в виде металлич. фольги. Измерение велось 3 месяца. $T_{1/2}$ найден равным 288,7 ± 2,0 дня. Полученный результат расходится с данными по измерению $T_{1/2}$ Ag^{110} с помощью Г.—М.-счетчиков. Г. Соколик

11083. **Распад Ca^{49} и Sc^{49}. Мартин, Корк, Берсон** (Decay of Ca^{49} and Sc^{49}. Martin D. W., Cork J. M., Burson S. B.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 2, 457—458 (англ.)

С помощью 256-канального анализатора импульсов и люминесцентного спектрометра с NaJ(Tl) изучен распад Ca^{49} (измеренный $T_{1/2}$ 8,9 ± 0,2 мин.) и его дочернего ядра Sc^{49}. Найдены 2 β-компоненты с E 2,12 ± 0,10 и 1 *Мэв*, находящиеся в совпадении с γ-квантами 3,07 ± 0,05 и 4,04 ± 0,06 *Мэв* соответственно. Подтверждено существование слабой γ-линии с E 4,7 *Мэв*. Дочерний Sc^{49} испускает β-частицы с E 2,05 *Мэв*. Предложена схема распада Ca^{49} и Sc^{49}. $T_{1/2}$ Sc^{49} найден равным 57,2 мин. А. М.

11084. **Распад Th^{230}. Бут, Маданский, Разетти** (Decay of ionium Th^{230}. Booth E., Madansky L., Rasetti F.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 3, 800—801 (англ.)

Распад Th^{230} изучался методом β, γ-совпадений. Полный коэф. конверсии γ-излучения 68 *кэв* оказался равным $\alpha = 46 \pm 5$. Измерения велись с помощью люминесцентного спектрометра с NaJ(Tl). Показано, что γ-лучи с E 255 не находятся в совпадении с γ-лучами с E 142 и 68 *кэв*, что позволяет связать излучение с E 255 *кэв* с переходом в основное состояние. Состояния ядра с E 68 и 210 *кэв* описаны с помощью учета вращательных уровней. Исправленное $T_{1/2}$ для 68 *кэв*-состояния Ra^{226}, соответствующее внутреннему квадрупольному моменту 7,7 *барн*, равно $4{,}7 \cdot 10^{-8}$ сек. Среднее время жизни 68 *кэв*-состояния $Ra^{226} \leqslant 10^{-9}$ сек. Г. Соколик

11085. **Распад Sb^{125}. Лазар** (Decay of Sb^{125}. Lazar N. H.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 4, 1058—1062 (англ.)

Методами люминесцентной спектрометрии изучен γ-спектр Sb^{125} ($T_{1/2}$ 2,0 ± 0,2 года). Обнаружены следующие γ-линии (E в *Мэв*): 0,637; 0,595; 0,463; 0,427; 0,377; 0,320; 0,214; 0,205; 0,175; 0,175; 0,113. Полученные данные согласуются с наличием следующих уровней Te^{125} (E в *Мэв*). 0,035; 0,175; 0,320; 0,463; 0,525; 0,637; 0,677. Приведена схема распада Sb^{125}. А. М.

11086. **Некоторые данные о радиоактивном превращении Tb^{161} (7 дней)—Dy^{161}. Баллини, Барлуто** (Quelques renseignements sur la transformation radioactive ^{161}Tb (7 jours)^{161} Dy. Ballini René, Barloutaud Roland), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 6, 498—499 (франц.)

На основании новых опытных данных авторы отказываются от предложенной ими ранее (РЖХим, 1956, 42232) схемы распада Tb^{161}. В. Левин

11087. **Радиохимия деления (деление на низких энергиях). Гленденин, Стейнберг** (Fission radiochemistry (low-energy fission). Glendenin L. E., Steinberg E. P.), Annual Rev. Nuclear Sci., Vol. 4, Stanford, Calif., 1954, 69—80 (англ.)

Обзор. Библ. 62 назв. В. Л.

11088. **Радиохимические исследования в Корнелле. Брейден** (Radiochemical research at Cornell. Braden Robert T.), Cornell Engr, 1956, **21**, № 8, 16—18, 48 (англ.)

Краткий обзор. В. Левин

11089. **Упрощенный метод расчета накопления продуктов радиоактивного распада. Керби, Кремер** (Simplified Procedure for Computing the Growth of Radioactive Decay Products. Kirby H. W., Kremer D. A.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 2, 298—299 (англ.)

Предложено видоизменение ур-ния Бейтмана, которое в сочетании с составленными авторами таблицами

дает возможность быстро находить числовые коэфф. ур-ния накопления данного продукта радиоактивного распада. В. Левин

11090. **Использование энергии отдачи для отделения продуктов деления. Волфганг** (Nuclear recoil as a means of fission product separation. Wolfgang Richard), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 3, 180—183 (англ.)

При проведении процесса деления в гетерог. системе с частицами делящегося материала меньшими, чем миним. пробег продуктов деления (ПД) ($\sim 8\,\mu$ в U_3O_8), последние можно отделить от исходного в-ва и от продуктов-актинидов. Взвесь U_3O_8 (с размерами частиц $<1\mu$) в 3%-ном р-ре желатины облучалась нейтронами. После отделения облученной U_3O_8 от р-ра в ней обнаружена активность только U^{239}, Np^{239} и продуктов радиоактивного распада U^{238}, но не активность ПД. Этим методом ПД были отделены на 99%, а $U^{239}WNp^{239}$ остались в частицах U_3O_8. Метод пригоден для получения радиохимически чистых актинидов и конц. смеси ПД; его применение для ядерного реактора позволит устранить сложные процессы переработки облученного горючего и получать ПД в конц. виде. В. Левин

11091. **Получение Co^{58} без носителя облучением никеля в реакторе. Меллиш, Пейн** (Production of carrier-free cobalt-58 by pile irradiation of nickel. Mellish C. E., Payne J. A.), Nature, 1956, 178, № 4527, 275—276 (англ.)

Металлич. Ni подвергали облучению в реакторе тепловыми и быстрыми нейтронами. Co отделялся от Ni хроматографически из р-ров в 9 н. HCl с помощью анионита. Сечение р-ции Ni^{58} (n, p) Co^{58} равно 44—47 *м барн* (при расчете на Ni^{58}). В полученном Co^{58} содержалось $\sim 0{,}06\%$ Co^{60}, половина которого образовалась по р-ции (n, γ) из примеси Co к Ni, а остальное кол-во по р-ции Ni^{60} (n, p) Co^{60}. Других радиохимич. загрязнений не обнаружено. В. Левин

11092. **Применение газовой хроматографии для разделения смесей радиоактивных веществ без носителей. Продукты химических реакций, возбужденных ядерными процессами. Эванс, Уиллард** (Use of gas phase chromatography for the separation of mixtures of carrier free radioactive substances: products of chemical reactions activated by nuclear processes. Evans James B., Willard John E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2908—2909 (англ.)

Газо-жидкостная распределительная хроматография применена для разделения микроколичеств содержащих радиоактивный Br органич. продуктов р-ций, протекающих при облучении *н*-C_3H_7Br (I) нейтронами и при растворении в I брома, содержащего Br^{80m} (4,4 час.) (изомерный переход Br^{80m} (4,4 часа) $\rightarrow Br^{80}$ (18 мин.)). Хроматограммы в обоих случаях имеют аналогичный вид и содержат ~ 20 пиков, соответствующих различным органич. радиоактивным бромпроизводным. Первый пик соответствует $\sim 10^{-13}$ *г* CH_3Br^{82} или 10^{-15} *г* CH_3Br^{80} (18 мин.). В. Левин

11093. **Исследование изотопного состава лития. Орджоникидзе К., Шютце В.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 29, № 4, 479—485

Исследованы эффекты разделения изотопов Li при испарении ионов Li^+ с поверхности W-порошка и при ионизации молекулярных пучков соединений Li электронным лучом. В первом случае в интервале т-р 800—1200° при испарении ионов Li^+ отношение $Li^7 : Li^6$ увеличивается со временем, начиная от значения 11,42. При более высоких т-рах $Li^7 : Li^6 = 12{,}48 \pm 0{,}02$, что практически совпадает с истинным значением ($12{,}47 \pm \pm 0{,}02$), полученным интегральным методом. Описанным способом измерен изотопный состав Li в четырех минералах. Во втором случае обнаружены небольшие эффекты разделения. Л. Горохов

11094. **Исследование изотопного состава бора. Шютце В.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 29, № 4, 486—489

Для измерения изотопного состава B использовался ряд препаратов различного происхождения. Обнаружено значительное разделение при фракционированном разложении KBF_4, причем вначале разлагается больше $KB^{11}F_4$, чем $KB^{10}F_4$. Обнаружено также, что при испарении B_2O_3 и $Na_2B_4O_7$ в газообразную фазу переходит больше молекул, содержащих B^{11}, чем B^{10}. Приведены результаты измерений отношения $B^{11} : B^{10}$ для различных образцов соединений B. Л. Горохов

11095. **Влияние скорости потока на разделение в колоннах Клузиуса—Диккеля. Давид** (Einfluss eines Durchsatzes auf den Trenneffekt bei Clusius—Dickel-Trennrohren. David Erwin), Z. Phys., 1954, 137, № 3, 274—279 (нем.)

Теоретический анализ вопроса о влиянии потока газа в осевом направлении на эффективность разделения изотопов в колонне Клузиуса—Диккеля. Показано, что в идеальной колонне такое влияние отсутствует. Наблюдавшееся на опыте (РЖХим, 1955, 9164) падение эффективности разделения с ростом скорости потока объясняется нарушениями циркуляции, имеющими место в реальной разделительной колонне из-за наличия тройников для центрирования проволоки. В. Левин

11096. **Разделение некоторых изотопов конвективной диффузией. Хейман, Кистемакер** (Separation of some isotopes by convection diffusion. Heymann D., Kistemaker J.) J. Chem. Phys., 1956, 24, № 1, 165—166 (англ.)

Проведены опыты по разделению изотопов Ne, Ar, H, O, N с помощью описанного ранее (Korsching H., Z. Naturforsch., 1951, 6a, 213; Cichelli и др., Chem. Engng Progr., 1951, 47, 63, 120) принципа, основанного на использовании конвективной диффузии сквозь пары жидкостей. Жидкость (метанол или вода) помещалась под давлением в несколько метров собственного столба в фарфоровую трубку (диам. 2 *см*, длина 90 *см*), в которой заключена нагревательная спираль. Жидкость проникала сквозь поры трубки, испарялась с ее внешней поверхности и конденсировалась на стенках стеклянной трубки, окружающей фарфоровую трубку с зазором 0,7 *см*, в котором находился разделяемый газ. Эксперим. определенная высота, эквивалентная теоретич. тарелке, для системы Ne (20/22) — вода равна 2—3 *см*; для системы Ar (36/40) — метанол 6—7 *см*. Найденные коэфф. разделения для некоторых опытов сопоставлены с рассчитанными. В. Левин

11097. **Получение концентратов N^{15} на каскадной установке методом химического обмена. Оттесен Б. В., Аэров М. Э.,** Ж. физ. химии, 1956, 30, № 6, 1356—1366

Описана установка для получения 0,5 *г* азота в виде NH_3 в сутки с конц-ией N^{15} 40 ат. %. Обогащение N^{15} происходит по р-ции: $(N^{14}H_4)^+_{р-р} + (N^{15}H_3)_{газ} \rightleftarrows$ $\rightleftarrows (N^{15}H_4)^+_{р} + (N^{14}H_3)_{газ}$. Каскад состоит из 3 стеклянных колонн (К1, К2, К3) с насадкой высотой по 9,4 *м*. Диаметр в *мм*: К1 62, К2 25; К3 10. Насадка из цилиндрич. спиралей (диам. и высота 2—4 *мм*), свитых из стальной проволоки (марки ЭЯ1-Т) диам. 0,2 *мм*. 40%-ный р-р NH_4NO_3 (4,2 *л / час*) подается диафрагменно-плунжерным насосом в К1, по выходе из которой 0,5 *л / час* р-ра поступает в К2, а 3,7 *л / час* — в реакционную камеру, соединенную с отпарной колонной с насадкой, где действием щелочи из NH_4NO_3 выделяется NH_3, поступающий далее в К1. 10% р-ра, прошедшего К2, идет в К3, а из остального кол-ва аналогичным путем выделяется NH_3, поступающий

в К2. На выходе из К3 отбирается конечный продукт. Из остального р-ра выделяется NH_3, поступающий в К3.
В. Левин

11098. Использование фотораспада дейтерия для его аналитического определения. Удеблад (Photodisintegration of the deuteron for deuterium analysis. Odeblad E.), Clin. chim. acta, 1956, **1**, № 1, 67—74 (англ.; рез. нем., франц., русс.)

Ядерная р-ция $d(\gamma, n)p$ (1) использована для анализа различных в-в на содержание дейтерия. Источником γ-излучения служит образец $Na^{24}Cl$ ($\sim$100 *мкюри*), помещенный в Al-патрон вблизи (или внутри) исследуемого образца. Испускаемые по р-ции (1) нейтроны замедляются до тепловых энергий в слое парафина и частично поглощаются In-фольгой (0,5 *г/см²*), окружающей образец. После 40-минутного облучения активность образовавшегося в фольге In^{116m} измеряется на сцинтилляционном счетчике. Предел обнаружения D 0,03 ат. % D в H_2O. При 0,3% D ошибка $\sim$3%. Активность In возрастает линейно с конц-ией D в пробе. Метод применялся для анализа биологич. препаратов, живых животных и т. п.
В. Левин

11099. Определение содержания трития в воде, меченной тритием. Дженкинс (Estimating the tritium content of tritiated water. Jenkins Wilmor A.), Analyt. Chem., 1953, **25**, № 10, 1477—1480 (англ.)

В воде, содержащей Т, растворяют NH_4Cl, причем происходит обмен, затем воду испаряют и активность NH_4Cl определяют Г.—М.-счетчиком с проточным газом в условиях бесконечной толщины образца. Активность воды рассчитывают с помощью заранее определенного отношения активности определенной навески NH_4Cl к уд. активности воды; это отношение не зависит от конц-ии NH_4Cl при обмене, если последняя <2 *г/10 мл* H_2O, и падает при больших конц-иях NH_4Cl. Ошибка определения Т составляет 15%. См. также РЖХим, 1956, 46291.
В. Левин

11100. Эталон воды, меченной тритием. Рик, Майерс, Палмер (A tritiated water standard. Rieck H. G., Myers I. T., Palmer R. F.), Radiation Res., 1956, **4**, № 6, 451—466 (англ.)

5 образцов воды, меченной Т, были приготовлены окислением T_2, чистота которого предварительно определена масс-спектрографически. Один из этих образцов был использован для абс. определения активности Т в эталоне двумя методами: Г.—М.-счетчиком с внутренним заполнением и в ионизационной камере (ИК). Проба воды восстанавливалась металлич. Zn. Образовавшиеся H_2 и T_2 вводились внутрь счетчика и смешивались с Ar и спиртом. В ИК проба воды вводилась в жидком виде; измерялась ионизация, вызванная насыщ. водяным паром. Абс. уд. активность эталона (в *мкюри/мл*): по данным измерений: с Г.—М.-счетчиком 0,196$\pm$0,008; с ИК 0,206$\pm$0,008; по данным, рассчитанным теоретически, исходя из масс-спектрографич. данных, 0,206$\pm$$\pm$0,004.
В. Левин

11101. Изучение метода совпадений для абсолютной градуировки источников Na^{24}, Co^{60} и Sc^{46}. Вуччино (Étude de la méthode des coincidences appliquée à l'étalonnage absolu du ^{24}Na, ^{60}Co et ^{46}Sc. Vuccino S., m-me), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 6, 462—468 (франц.)

Подробно рассматриваются различные поправки при абс. градуировке источников методом $\beta\gamma$-, и $\gamma\gamma$-совпадений и приводятся результаты контрольных измерений эталонных препаратов.
А. М.

11102. Ra-эквивалент источников Na^{24} и поперечное сечение фотораспада дейтерия. Мак-Меррей, Колли (The radium equivalent of ^{24}Na sources and the photodisintegration cross section of deuterium. McMurray W. R., Collie C. H.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 3, 181—188 (англ.)

Для определения абс. активности источников Na^{24} по методу совпадений сконструирован стабильно работающий пропорциональный счетчик β-частиц (заполнение смесью CH_4 и Ar (25%)). γ-Излучение измерялось Г.—М.-счетчиком и сцинтилляционным счетчиком. Образцы облученного Na_2CO_3 сравнивались с Ra-эталоном в ионизационной камере. Этим методом определен Ra-эквивалент Na^{24}, равный 0,333$\pm$1,5% *мкюри/мг*.
В. Левин

11103. Определение радиоцезия в смеси продуктов деления. Хан, Баккер (Determination of radiocesium in fission-product mixtures. Hahn Richard B., Backer Roy O.), Nucleonics, 1956, **14**, № 5, 90, 92—95 (англ.)

Содержание радиоцезия в продуктах деления определялось осаждением дипикриламином с носителем стабильным Cs или К при различных кол-вах носителей. Дипикриламинат К количественно захватывает Cs (оптимальное кол-во носителя 5 *мг*). Исследовано отделение Cs от Zr^{95} — Nb^{95}, Sr^{90} — Y^{90}, Ru^{106} — Rh^{106} и Ce^{144} — Pr^{144}. Для очистки Cs от радиоактивных примесей достаточно трехкратного осаждения $SrCO_3$ и $Fe(OH)_3$. При попытке использовать осаждение $CsAl(SO_4)_2$ и $CsJO_4$ для определения радиоцезия получены плохие результаты.
В. Левин

11104. Определение удельной активности счетчиком бета-частиц и фотонов ультрафиолетового излучения. Прайс, Хадсон (Specific-activity determination with beta- and UV-photon counter. Price T. D., Hudson P. B.), Nucleonics, 1955, **13**, № 3, 54, 56, 58 (англ.)

Для оценки радиохим. и хим. чистоты препаратов, меченных радиоактивными индикаторами, применена хроматография на бумаге. Полученная хроматограмма (Х) располагается горизонтально на ящике, в котором находится ртутная лампа и монохроматор УФ-лучей. Над Х располагается торцевой β-фотонный счетчик с катодом, чувствительным к УФ-лучам (Cu,Al). Чтобы выделить определенный участок Х, на нее накладывается Pb-маска с прямоугольной щелью для β-частиц и УФ-лучей, проходящих от лампы через Х. Перед счетчиком помещают или кварцевый фильтр (непроницаемый для β-частиц) или желатиновую пленку (непроницаемую для УФ-лучей). Раздельно снимают и сравнивают кривые оптич. плотности и радиоактивности и по отношению этих величин определяют уд. активность каждого участка Х. Описанным способом удается количественно оценить наличие: 1) радиоактивной непоглощающей примеси, располагающейся на Х впереди изучаемого радиоактивного в-ва; 2) радиоактивной непоглощающей примеси, накладывающейся на это в-во, но не совпадающей с ним; 3) радиоактивной поглощающей примеси с уд. активностью, отличной от уд. активности основного в-ва; 4) нерадиоактивной поглощающей примеси.
Л. Мартищенко

11105. Специфические ошибки и нижний предел обнаружения активности при определении C^{14} в газовом пропорциональном счетчике. Кристман, Вулф (Inherent errors and lower limit of activity detection in gas-phase proportional counting of carbon-14. Christman David R., Wolf Alfred P.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1939—1941 (англ.)

Установлена точность определения C^{14} в газовых пропорциональных счетчиках по описанному ранее методу (РЖХим, 1956, 78510). Инструментальные ошибки складываются из ошибок: в калибровке манометра на линии заполнения счетчиков CO_2 (величина ошибки $\pm$0,73%), в приведении давлений к стандартной т-ре

(<0,2%), в отсчетах по манометру (±0,2%), в определении чувствительного объема счетчика (±0,5%), в определении эффективности счета (±1,93%). Кроме того, учтены статистич. ошибки счета радиоактивности. Приведена таблица величин суммарной ошибки в зависимости от измеряемой скорости счета и величины инструментальных ошибок (2; 3 и 4%). Для скорости счета ~300 отсчетов в 1 мин. можно добиться точности ±2% путем проведения ряда повторных анализов. Для определения нижней границы обнаружения активности проведен ряд измерений с бензойной к-той известной активности, которая разбавлялась неактивной бензойной к-той. Установлено, что активность, соответствующую 2 отсчетам в 1 мин., можно определить со стандартной ошибкой ±20%, что и принято за нижний предел обнаружения активности. В. Левин

11106. Применение стабилизирующих агентов при измерении активности радиоактивных коллоидов в жидком состоянии. Прейсс, Ванн (Stabilisation agents in well counting for reproducible assay of radioactive colloids. Preuss L. E., Vann A.), Atomics, 1956, **7**, № 7, 260—261 (англ.)

Суспензии биологич. происхождения, содержащие Au^{198}, предложено стабилизировать добавками коллоидов для предотвращения оседания более крупных частиц при измерениях радиоактивности в сцинтилляционном счетчике для жидкостей. Наилучшие результаты дает индийская камедь, можно применять также агар-агар, гуммиарабик. В. Левин

11107. Процесс Сциларда-Чалмерса для осмия из мишеней гексахлороосмеата. Митчелл, Мартин (Szilard-Chalmers process for osmium from hexachloroosmate (IV) tragets. Mitchell Russell F., Martin Don S., Jr), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 5—6, 286—289 (англ.)

Радиоактивный Os, образовавшийся по р-ции $Os^{192}(\gamma, n)Os^{191}, {}^{191m}$ в мишени из $(NH_4)_2OsCl_6$, концентрировался отгонкой OsO_4 из азотнокислого р-ра мишени. В первых порциях отгона (~6% всего Os) собирается до 62% активности. OsO_4 не присутствует в облученной мишени, а образуется при окислении азотной к-той. Обогащение зависит от относительной скорости окисления $OsCl_6^{2-}$ и тех форм, в виде которых присутствует радиоосмий. Большая часть последних окисляется быстрее, небольшая часть медленнее, чем $OsCl_6^{2-}$. С мишенью K_2OsCl_6 обогащение значительно хуже, чем с $(NH_4)_2OsCl_6$. В. Левин

11108. Исследование производственных процессов. Гинн (Following large-scale processes. Guinn P.), Nucleonics, 1956, **14**, № 5, 68—69 (англ.)

Перечислено применение ряда изотопов (Zr^{95}, Ba^{140}, Sb^{124}, Co^{60}, J^{131}, H^3, Kr^{85}) для исследования и контроля промышленных процессов в нефтяной пром-сти, металлургии и других областях. В. Левин

11109. Радиоизотопы — удобное орудие исследования. Калкинс (Radioisotopes — versatile research tools. Calkins G. D.), Nucleonics, 1956, **14**, № 5, 42—43 (англ.)

Приведен ряд примеров применения радиоизотопов в технич. исследованиях. В. Левин

11110. Измерение плотности с помощью излучения. Омарт (Radiation measures density. Ohmart Philip E.), Nucleonics, 1956, **14**, № 5, 62—63 (англ.)

Перечислены преимущества радиационных приборов (с использованием Cs^{137} и Co^{60}) для измерения плотности жидкостей, суспензий, контроля уровня и т. п. В. Левин

11111. Изотопы разрешают проблемы смешивания. Халл, Фрис, Тьюксбери, Кирнс (Isotopes solve mixing problems. Hull D. E., Fries B. A., Tewksbury J. G., Keirns G. H.), Nucleonics, 1956, **14**, № 5, 50 (англ.)

Перечислено несколько примеров применения радиоизотопов для исследования процессов смешивания материалов в промышленности. В. Левин

См. также: Изотопные эффекты 10823. Изотопный обмен 11224, 11232, 11235, 11282, 11283, 11298, 11570, 11574. Измерение активности 11316, 11318, 12253, 12256, 12260—12262, 12286, 14278. Применение: в исслед. кинетики и механизма р-ций 11394, 11573, 11581—11584, 11603, 14098; в физ. процессах 10994, 11060, 11064, 11354; в биохимии 3385Бх, 3469Бх, 3498Бх, 3501Бх, 3502Бх, 3525Бх, 3574Бх, 3580Бх, 3602Бх, 3609Бх, 3612Бх, 3626—3628Бх, 3633Бх, 3655Бх, 3668Бх, 3712Бх, 3719Бх, 3729Бх, 3837Бх, 3839Бх, 3851Бх, 3863Бх, 3893Бх, 3905Бх, 3906Бх, 3912Бх, 3964Бх, 3967Бх, 3981Бх, 3982Бх, 3985Бх, 3991Бх, 3992Бх, 3995Бх, 3998Бх, 4004Бх, 4016Бх, 4026Бх, 4028Бх, 4040Бх, 4043—4045Бх, 4051—4053Бх, 4061Бх, 4072Бх, 4075Бх, 4077Бх, 4094Бх—4096Бх, 4115Бх, 4116Бх, 4196Бх, 4206Бх, 4216Бх, 4229Бх, 4232Бх, 4234Бх, 4240Бх, 4326Бх, 4366Бх; в пром-сти 12241; в аналит. химии 11965, 12053, 12059. Хим. технол. вопросы ядерной техники 12317, 12320, 12321, 12324. Изотопы в геохимии 11488, 11494—11497, 11502, 11503, 11509, 11548, 11550, 11566. Др. вопр. 10817—10819, 11158, 11345, 11397, 11427, 12028, 12060, 12079, 12093, 12258, 12259

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

11112. О связи принципа минимума Штеенбека с термодинамическим принципом минимального прироста энтропии. Петерс (Über den Zusammenhang des Steenbeckschen Minimumprinzips mit dem thermodynamischen Prinzip der minimalen Entropieerzeugung. Peters Th.), Z. Phys., 1956, **144**, № 5, 612—631 (нем.)

Известно, что радиус (или т-ра) электрич. дуги для установившегося разряда таков, что при постоянном токе напряжение на дуге минимальное (принцип Штеенбека). Рассматривается связь этого принципа с принципом миним. прироста энтропии термодинамики необратимых процессов. Законы сохранения (в частности массы и энергии) суть ур-ния Эйлера экстремальной проблемы, соответствующей принципу миним. прироста энтропии; в общем виде это показано ранее (Mazur P., Bull. Acad. Roy Belg. Cl. Sci., V. Ser., 1952, **38**, 182; Wergeland H. Kgl. norske videnskab. selskabs forhandl., 1950, **23**, 110). На основе этого принципа сформулирован в пренебрежении неэлектрич. силами общий вариационный принцип, из которого принцип Штеенбека вытекает как частный случай. Рассмотрены некоторые вопросы каналовой модели столба дуги. Указано на ограниченность феноменологич. теории необратимых процессов, в частности в применении к ударным волнам. Е. Бабенков

11113. К термодинамике необратимых процессов. Попов (Sur la thermodynamique des processus irréversibles. Popoff Kyrille), Z. angew. Math. und Phys., 1955, **6**, № 5, 378—386 (франц.; рез. нем.)

Рассматривается система с постоянной т-рой и при постоянном давлении, обменивающаяся теплом с окружением. Показано, что в соответствии с другими работами автора (РЖХим, 1956, 3363—3365, 3367, 71100, 71101) феноменологические соотношения $x_i' = \Sigma_k L_{ik} X_k$

(причем $L_{ik} = L_{ki}$) являются первыми интегралами системы дифференциальных ур-ний $d^2x_i / dt^2 = X_i$, в которых $X = \partial(-\Delta\Phi) / \partial x_i$, $\Phi = S - (U + pV) / T$, S — энтропия, U — внутренняя энергия, V — полный объем, p — давление и T — абс. т-ра. Результаты применены к расчету соотношений для двухфазной системы. Показано, что для системы ур-ний $d^2x_1 / dt^2 = X_1$, $d^2x_2 / dt^2 = \lambda X_2$ при $\lambda > 0$ первые интегралы приводят к феноменологическим соотношениям симметрии $L_{12} = L_{21}$. Рассмотрены также необратимые процессы при наличии потенциального барьера. В. Цукерман

11114. **О некоторых термодинамических неравенствах.** Силин В. П., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, 30, № 1, 197—199

Известным методом (Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика. ГИТТЛ, 1951) найдены термодинамич. неравенства для магнетика в электромагнитном поле. Показано, в частности, что в состоянии термодинамич. равновесия кривая намагничения магнетика не может иметь ни максимумов, ни минимумов, что при $H \to 0$ магнитная индукция стремится к значению $B(H = 0)$ как первая степень H и что для изотропного магнетика магнитное поле и индукция должны быть параллельны. В качестве примера более сложной системы, для феноменологич. описания которой нельзя ввести B и H, рассмотрен сверхпроводник. В рамках теории Ландау и Гинзбурга (Ж. эксперим. и теор. физики, 1950, 20, 1064) для него также получены термодинамич. неравенства. В. Цукерман

11115. **Эргодическая теорема в квантовой механике.** Фирц (Der Ergodensatz in der Quantenmechanik. Fierz M.), Helv. phys. acta, 1955, 28, № 7, 705—715 (нем.)

Показано, что предположение о «равномерном распределении» макроскопич. наблюдателей (J. von Neumann, Z. Phys., 1929, 57, 30) неудовлетворительно, и предложено заменять его при обсуждении эргодич. гипотезы в квантовой механике распределением микроскопич. возмущений системы. В. Цукерман

11116. **Условие однородности в термодинамике.** Бент (Homogeneity condition in thermodynamics. Bent Henry A.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 11, 2199 (англ.)

Показано, что однородность энергии E как функции энтропии S, объема V и массовых чисел $n_i : E(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \lambda n_2 \ldots \lambda n_c) = \lambda E(S, V, n_1 \ldots n_c)$ есть следствие аддитивности S, E, V и условия равновесия $E_{S, V, n_i} \geqslant 0$. Е. Бабенков

11117. **Аналогия между законами излучения абсолютно черного тела и газовыми законами.** Николич (Аналогиjа између закона зрачења апсолутно црнога тела и гасних закона. Николић Д.), Весн. Друштва матем. и физ. Нар. Реп. Србиjе, 1955, 7, № 1—2, 85—98 (серб.; рез. франц.)

Ур-ния состояния фотонного и молекулярного идеального газа можно получить из ур-ния $dS = [(\varepsilon + 1) / T]\, pdV + (\varepsilon / T)\, Vdp$, где ε — коэфф., связывающий p и внутреннюю энергию, $\lambda = 1 / T$ является интегрирующим множителем. Из свойств полных дифференциалов вытекает $S_2 = \mu(S_1)$, где индексы определяют величины, относящиеся к фотонному и молекулярному газу. Поэтому требование $dS_2 = 0$ идентично требованию $\partial^2 S_1 / \partial x \partial y = \partial(\lambda_1 p) / \partial y = \partial(\lambda_1 Q) / \partial x$. В. Урбах

11118. **Изменение поверхностного натяжения и теплоты парообразования с температурой.** Бауден (Variation of surface tension and heat of vaporization with temperature. Bowden S. T.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 12, 2454—2455 (англ.)

Автор использует полученные им ранее соотношения $T_c = 3PT / 4V_b$, где T_c — крит. т-ра, P — парахор и V_b — мол. объем жидкости при т-ре кипения (РЖХим, 1955, 45424), и $\Lambda \approx V_b \lambda^{3/4}$, где Λ — истинный лиопарахор, λ — внутренняя теплота парообразования (Bowden S. T., Jones W. J., Philos. Mag., 1948, 39, 155), для развития известных в литературе полуэмпирич. ф-л $\gamma = \gamma_b \tau_1^{6/5}$, $\lambda = \lambda_b \tau_1^{3/9}$, $l = l_b \tau_1^{3/8}$, где γ — поверхностное натяжение, l — полная теплота парообразования, $\tau_1 = (T_c - T) / (T_c - T_b)$ (индекс b относится к т-ре кипения). Получается: $\gamma = (P / V_b)^4 \pi_1^{6/5}$ (1), $\lambda = (\Lambda / V_b)^{4/3} \pi_1^{3/7}$ (2), $\Delta H = \Delta S_b T_b \pi_1^{3/8}$ (3), где $\pi_1 = (3PT_b - 4V_bT) / (3PT_b - 4V_bT_b)$, ΔH — мол. теплота парообразования, ΔS_b — энтропия парообразования при т-ре кипения. Справедливость (1) подтверждена сравнением с эксперим. данными (при разных т-рах) для бензола, (2) — для *н*-пентана, (3) — сравнением расчетных и эксперим. значений ΔS_b для 10 неассоциированных органич. жидкостей. Показано, что для ΔH пригодна также (с точностью до 1%) более простая ф-ла $\Delta H = \Delta S_b T_b^{3/8} (3T_b - 2T)^{3/8}$, полученная с помощью правила Гульдберга $T_c = 3T_b / 2$. В. Урбах

11119. **Замечания об аддитивности адиабатической сжимаемости в бинарных жидких смесях.** Ротхардт (Bemerkungen über die additive Zusammensetzung der adiabatischen Kompressibilität in binären Flüssigkeitsgemischen. Rothhardt L.), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, 205, № 4, 244—245 (нем.)

Показано, что для идеальных атермич. смесей ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$) правило аддитивности адиабатич. сжимаемости β (РЖХим, 1956, 9211) эквивалентно правилу аддитивности молекулярной сжимаемости. Анализ показывает, что аддитивность β в бинарной жидкой смеси может нарушаться не только за счет ассоциации, но и при отсутствии последней, за счет различия в форме и размерах молекул компонентов, напр., в смесях углеводородов (РЖХим, 1956, 9442). В. Урбах

11120. **К вопросу об определении термодинамических констант металлов и сплавов.** Иванов Л. И., Матвеева М. П., Куликов И. С. В кн.: Исследования по жаропрочным сплавам. М., Изд-во АН СССР, 1956, 11—16

Описаны 3 метода определения термодинамич. констант металлов и сплавов, использующие радиоактивные изотопы и применяемые в Ин-те металлургии АН СССР. 1. Измерение скорости испарения по кол-ву в-ва, испарившегося с открытой поверхности и сконденсированного на кассетах, охлаждаемых жидким азотом. 2. Измерение скорости истечения насыщ. пара в высокий вакуум из замкнутого пространства через калиброванное отверстие. В обоих методах кол-во конденсата определялось радиохимически. Прибор для метода 2, ввиду необходимости применения высоких активностей, снабжен дистанционным управлением. Оба эти метода не обеспечивают точного определения парц. величин вследствие изменения конц-ии на поверхности исследуемого образца. 3. Измерение скорости изотопного обмена через паровую фазу между активным и неактивным образцами одинакового состава. Последний метод дает возможность определить теплоту сублимации, коэфф. диффузии и энергию активации при диффузии в металлах и сплавах. Для описанных методов приведены схемы приборов. А. Грановская

11121. **Техническая термодинамика реакций.** Луц (Technische Reaktionsthermodynamik. Lutz Otto) Z. Flugwiss., 1955, 3, № 6, 151—159 (нем; рез. англ., франц.)

Принято, что при термодинамич. вычислениях, связанных с р-циями в газовых смесях, происходящих в двигателях, даже для быстрых процессов правильнее брать за основу расчета равновесное состояние, а не «замороженное». По литературным данным составлены таблицы энтальпии и энтропии для H_2, H, O_2, O, H_2O, OH, N_2, N, NO, $C_{газ}$, CO, CO_2, CH_4, C (графит) и C (алмаз) и таблицы констант равновесия до 6000°K. Применение таблиц для термодинамич. расчетов иллюстрировано примерами. В. Колесов

11122. Нулевая энергия колебаний цепей и слоев и теплоемкость. Тарасова Л. М., Тарасов В. В., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 5, 719—722

На основании дифференциальных «комбинированных» законов распределения собственных частот (Тарасов В. В., Докл. АН СССР, 1945, **46**, № 1, 22; 1947, **58**, № 4, 577; Ж. физ. химии, 1950, **24**, № 1, 111) получены выражения для нулевых энергий колебаний решеток: $\psi_1 = {}^3/_4 R[(\theta_1^2 - \theta_3^2)/\theta_1] + {}^9/_8 R\theta_3(\theta_3/\theta_1)$ (цепная структура); $\psi_2 = R[(\theta_2^3 - \theta_3^3)/\theta_2^2] + {}^9/_8 R\theta_3(\theta_3/\theta_2)^2$ (слоистая структура) (θ_1 или $\theta_2 = h\nu$ (макс.)$/k$ и $\theta_3 = h\nu_1/k$). При $T \leqslant {}^1/_7\theta_1$ (цепи) или $T \leqslant 0{,}1\theta_2$ (слои) наблюдается переход к предельному T^1- или T^2-закону теплоемкости при условии, что θ_1 или $\theta_2 \gg \theta_3$. Если θ_1 или $\theta_2 \approx \theta_3$, то область T^1 или T^2 может отсутствовать, т. е. будет наблюдаться постепенный переход к T^3-закону при $T \leqslant 0{,}1\theta_2$. Это и наблюдается в случае слоистой структуры MoS_2 (реф. доклада на заседании Амер. физ об-ва в Беркли: Westrum E. F., Mc Bride J. J., Phys. Rev., 1955, **98**, 270). Определен процент отклонения Δ для предельного T^2-закона от функции теплоемкости Тарасова для слоистого кристалла. $\Delta = 1{,}203\%$ при $\theta_2/T = 9{,}5$ и $\Delta = 0{,}83\%$ при $\theta_2/T = 10$. T^2-закон в случае CdJ_2 может выполняться только при гелиевых т-рах. Поэтому в работе (РЖХим, 1956, 3378) область применимости T^2-закона не могла быть обнаружена. В. Тарасов

11123. О термодинамике кристаллических решеток. Солтер (On the thermodynamic of crystalline lattices. Salter L.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A233**, № 1194, 418—427 (англ.)

Представляя динамич. матрицу **D** кристалла, удовлетворяющего циклич. условиям Борна, в виде $\mathbf{D} = \lambda + \mathrm{R}(q)$, (где λ — диагональная матрица с элементами, не зависящими от компонент волнового вектора q) автор получает разложения усредненных следов матриц $\langle tr\,\mathbf{D}^n \rangle$ и $\langle tr \ln \mathbf{D} \rangle$, необходимых для оценки внутренней энергии и уд. теплоемкости при постоянном объеме, в ряды по убывающим степеням λ и по возрастающим степеням $\mathrm{R}(q)$ (где n — целое положительное; Montroll E. W., J. Chem. Phys., 1942, **10**, 218; 1943, **11**, 481; Montroll E. W., Peaslee D., J. Chem. Phys., 1944, **12**, 98; Thirring H., Phys. Z., 1913, **14**, 867). Ф-лы принимают особенно простой вид в случае кристаллов с куб. симметрией. Общая теория применена к случаю одноатомной гранецентрированной куб. решетки с учетом взаимодействия первых и вторых ближайших соседей и использована для расчета пяти силовых постоянных, содержащихся в динамич. матрице алюминия. Результаты сопоставлены с эксперим. данными. В. Цукерман

11124. Сверхпроводимость и электронная теплоемкость. Льюис (Superconductivity and electronic specific heat. Lewis H. W.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 3, 939 (англ.)

Найдена эмпирич. зависимость между крит. полем H_0 (при $T = 0$) и крит. т-рой T (кр.) (при $H = 0$): в осях $\lg T$ (кр.) — $\lg H_0$ точки для всех сверхпроводящих элементов и интерметаллич. соединений (кроме элементов с незаполненными d- и f-оболочками) ложатся на одну прямую линию с наклоном 1,37, так что $H_0 \sim T$ (кр.)^{1,37}. Поскольку, как известно из термодинамики сверхпроводимости, $H_0^2/4\pi = \gamma T^2$ (кр.), где γ — электронная теплоемкость, то T (кр.)$\sim\gamma^{1,35}$ и $H_0 \sim \gamma^{1,85}$. Экстраполяция полученной прямой к малым H_0 показывает, что значению $H_0 = 1$ *гс* соответствует T(кр)$\approx 0{,}05°$ K; это означает, что обнаружению сверхпроводников со столь низкими T (кр.) может мешать магнитное поле Земли, а также остаточные поля при размагничивании употребляемых для охлаждения парамагнитных солей. В. Урбах

11125. Сверхпроводимость заряженного идеального бозе-газа. Шафрот (Superconductivity of a charged ideal Bose gas. Schafroth M. R.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 463—475 (англ.)

Дается детализированное развитие предложенной ранее автором (РЖФиз, 1955, 13708) модели, согласно которой идеальный газ заряженных бозонов имеет некоторые существенные черты сверхпроводников. Конденсация Бозе — Эйнштейна сопоставляется с т-рой превращения T_c. Однако при таком переходе нет не только скрытой теплоты, но и скачка теплоемкости; при наличии магнитного поля $\Delta C \neq 0$, но скрытой теплоты нет. Показано, что ниже T_c конечная часть n_s общей плотности n конденсирована (находится в основном состоянии), а остальная часть $n_n = n - n_s$ образует нормальный бозе-газ с хим. потенциалом $\mu = 0$; при этом $n_n = n(T/T_c)^{3/2}$, $n_s = n[1 - (T/T_c)^{3/2}]$. Свойства сверхпроводника обнаруживаются при расчете магнитной восприимчивости; оказывается, что $\chi \to \infty$. В данной модели ниже T_c имеет место эффект Мейсснера—Охсенфельда, описываемый с очень хорошим приближением ур-нием Лондона — $\lambda c \operatorname{rot} \mathbf{i} = \mathbf{H}$, где c — скорость света, $\mathbf{i}$ — плотность индуцированного (неоднородностью магнитного поля **H**) тока; для λ дается выражение $\lambda^{-1} = (e^2/m)\,n_s$, где e и m — заряд и масса бозона. Подробно рассмотрен вопрос о влиянии граничных условий; показано что, хотя в принципе они влияют на n_s (и тем самым на λ), электростатич. отталкивание между бозонами компенсирует этот эффект и ведет к тому, что λ не зависит от граничных условий. Имеется крит. поле $H_c = H_c(T)$; найдена связь его с толщиной проникновения $d = d(T)$ в виде $H_c = \hbar c/2ed^2$. Температурная зависимость индукции **B** получается другая, чем для действительных сверхпроводников; соответствующие отличия имеются и в термодинамич. соотношениях. Показано, что если сверхпроводимость в металлах обязана бозонам, то число их ниже T_c должно сильно зависеть от т-ры (возрастать в $\sim 10^5$ раз при переходе от $T = T_c$ к $T = 0$). В. Урбах

11126. Простая формула для определения констант Маделунга кристаллов типа NaCl. Бенсон (A simple formula for evaluating the Madelung constant of a NaCl- type crystal. Benson G. C.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 8, 888—890 (англ.)

11127. Теплоемкость слоистых решеток при низких температурах. Ицкевич Е. С., Стрелков П. Г., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 5, 805—806

Измерена температурная зависимость теплоемкости C_p солей CdJ_2(I), $CdBr_2$(II) и $CdCl_2$(III) от 10 до 60°K. Участок линейной зависимости при сравнительно высоких т-рах сильно расширяется от йодида к хлориду. Переход в квадратичную зависимость происходит у I при 17—18°, у II при 15—16°, у III при 13—14°. С дальнейшим понижением т-ры зависимость C_p от

т-ры становится aT^3. Результаты не противоречат теории (Лифшиц И. М., Ж. эксперим. и теор. физики, 1952, **22**, 475). Обнаруженную ранее (РЖХим, 1956, 3378) аномалию авторы относят к ложным фазовым переходам. В. Цукерман

11128. **Термодинамические функции циана и константа равновесия для реакции $^1/_2\ C_2N_2 \rightleftarrows CN$ между 1000 и 4500° К. Ратнер, Мак-Лейн, Шеллер** (Thermodynamic functions of cyanogen and the equilibrium constant for the reaction $^1/_2\ C_2N_2 \rightleftarrows CN$ between 1000° and 4500° K. Rutner Emile, Mc-Lain William H., Jr, Scheller Karl), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 173 (англ.)

Для р-ции $^1/_2\ C_2N_2 \leftrightarrows CN$ в области 1000—4500° К (шаг 100°) вычислены значения C_p^0, $(H^0 - H_0^0)/T$, $-(F^0 - E_0^0)/T$, K_p. Расстояния между атомами, согласно литературным данным, приняты равными: $R_{C-C} = 1{,}36$ Å, $R_{C\equiv N} = 1{,}157$ Å (РЖХим, 1954, 28455), что дало величину момента инерции $I = 175 \cdot 10^{-40}$ *г см²*. Значения частот колебаний 2322, 848, 2149, 506, 226 *см⁻¹* заимствованы из монографии Герцберга. Для т-ры 1000° К проводились сравнения с ранее подсчитанными значениями термодинамич. функций Расхождение объясняется тем, что в данной работе взяты другие значения молекулярных параметров. Л. Васильев

11129. **Влияние размера частиц на теплоемкость хлористого натрия при низких температурах. Паттерсон, Моррисон, Томпсон** (A low temperature particle size effect on the heat capacity of sodium chloride. Patterson D., Morrison J. A., Thompson F. W.), Canad. J. Chem. 1955, **33**, № 2, 240—244 (англ.)

Три образца NaCl с уд. поверхностью 38, 39 и 59 *м²/г* приготовлены описанным методом (РЖХим, 1954, 50291); уд. поверхность определена по адсорбции азота при т-ре его кипения. Измерения теплоемкости произведены в интервале 9—21° К с помощью описанной аппаратуры (РЖХим, 1956, 72147); калориметр содержал 10^{-6} моля гелия. Ниже 9° К тепловое равновесие устанавливалось очень медленно, даже при увеличенном до 10^{-4} моля кол-ве гелия, что, по-видимому, связано со значительной адсорбцией гелия на большой поверхности образца. При измерении теплоемкости образца NaCl с малой уд. поверхностью 10^{-6} моля гелия обеспечивали достаточно быстрое выравнивание т-ры в калориметре в интервале 2,5—20° К (см. пред. ссылку). Для образцов с уд. поверхностью 38 и 59 *м²/г* вычисленные значения *B* в ур-нии $C_v = 464{,}5\,(T/\theta_D)^3 + B\,(T/\theta_D)^2$ составляют 1,28 и 2,60 *кал/моль град*, тогда как теория дает 0,42 и 0,64 *кал/моль град* (Montroll E. W., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 183). Авторы объясняют расхождение с теорией несовершенством поверхности исследованных образцов. Для образца с уд. поверхностью 39 *м²/г*, приготовленного в измененных условиях, обнаружено значительно более сильное влияние размера частиц на теплоемкость, чем для двух других образцов. Для образцов с уд. поверхностью 59 и 38 *м²/г* отношения коэфф. *B* и уд. поверхностей составляют 2,03 и 1,55; разница объясняется совокупностью эксперим. ошибок. Недостаточная точность измерений не позволяет установить, является ли поверхностная теплоемкость экстенсивным свойством поверхности. В. Колесов

11130. **Теплоемкость эрбия 15—320° К. Скочдопол, Гриффел, Спеддинг** (Heat capacity of erbium from 15 to 320° K. Skochdopole R. E., Griffel Maurice, Spedding F. H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2258—2263 (англ.)

Для Er при 15—320° К измерена теплоемкость C_p (17 серий измерений в разных интервалах т-р) и вычислены значения S^0, $(H^0 - H_0^0)/T$ и $-(F^0 - H_0^0)/T$; S^0 (298,16° К) $= 17{,}48 \pm 0{,}15$ *кал/моль град*. В ходе C_p имеется три максимума при 19,9, 53,5 и 84° К. Первые два обнаруживают гистерезис; для максимума при 53,5° К получались воспроизводимые результаты при предварительном охлаждении образца до 23,5° К. Пик при 84° К соответствует примерно той т-ре, при которой рядом авторов были найдены изменение температурного коэфф. сопротивления и максимум парамагнитной восприимчивости, а также (методом диффракции нейтронов) магнитное превращение. Обсуждается происхождение остальных двух максимумов C_p, а также вклад других процессов, в результате которых энтропия Er при комнатной т-ре имеет наблюдаемое значение. В связи с результатами работы обсуждаются аналогичные свойства других редкоземельных металлов. В. Урбах

11131. **Результаты исследований при низких температурах. XIV. Атомная и электронная теплоемкости родия и иридия между 10 и 273° К. Клузиус, Лоза** (Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. XIV. Die Atom- und Elektronenwärme des Rhodiums und Iridiums zwischen 10° und 273° K. Clusius Klaus, Losa Gutierrez Celso), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 7, 545—551 (нем.)

Измерена атомная теплоемкость C_p родиевого и иридиевого цилиндров между 10° К и 0° С. Вычислена энтропия при 25° С: $S_{Rh} = 7{,}56$; $S_{Ir} = 8{,}50$. Ниже 14° К атомную теплоемкость можно представить как сумму теплоемкости решетки *C* (реш.), которая подчиняется закону T^3, и электронной теплоемкости C_e, для родия $C_p = C_v = C\,(\text{реш.}) + C_e = (T/480)^3 + 10{,}0 \cdot 10^{-4}\,T$, для иридия $C_p = C_v = C\,(\text{реш.}) + C_e = (T/430)^3 + 7{,}6 \cdot 10^{-4}\,T$. Электронная теплоемкость имеет завышенное значение, что характерно для переходных элементов. Поэтому атомную теплоемкость выше 20° К нельзя представить как функцию определенной величины т-ры Дебая θ_D. Однако, если вычесть C_e из C_v (приняв для иридия, в отличие от указанного выше, $C_e = 8{,}4 \cdot 10^{-4}\,T$), то, начиная с 50° К, можно представлять атомную теплоемкость $(C_v - C_e)$ как функцию постоянной величины $\theta_D = 346$ для родия и $\theta_D = 289$ для иридия. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1956, 21916, 60985. Э. Чудинов

11132. **Низкотемпературные теплоемкости тория, гадолиния и эрбия. Скочдопол** (Low temperature heat capacities of thorium, gadolinium, and erbium. Skochdopole Richard E.), Iowa State Coll. J. Sci., 1955, **29**, № 3, 499—501 (англ.)

Измерена теплоемкость C_p Th в интервале 15—300°К, Gd (15—355° К) и Er (15—320° К). Вычислены значения термодинамич. функций Th (0°—300°К), Gd (0°—355°К) и Er (0°—320° К). Для расчета C_p ниже 15° К использованы значения θ: Th 141,6; Gd 152; Er 89. Для Th $S^0_{219,16} = 12{,}760$ энтр. ед.; Gd $S^0_{298,16} = 15{,}744$; Er $S^0_{298,16} = 17{,}593$. У Gd обнаружена повышенная C_p (максимум при 18,6° С), обусловленная ферромагнитными свойствами; рассмотрены значения составляющих C_p и *S* и указано, что для Gd статистич. теория ферромагнетизма неприложима. Для Er обнаружено три максимума C_p (при $19{,}9 \pm 0{,}3$; $53{,}3 \pm 0{,}3$ и $84 \pm 0{,}5°$ К); два первых зависят от термич. предыстории образца; эти зависимости исследованы; последний максимум совпадает с т-рой аномальных сопротивле-

ний, магнитной проницаемости и диффракции нейтронов. Вычислены и табулированы значения S^0_{300} для других редкоземельных элементов (кроме Eu и Yb). М. Карапетьянц

11133. **Теплоемкость калия, рубидия и цезия при температурах ниже 330°К. Дофини, Мартин, Престон-Томас** (The specific heats of potassium, rubidium and caesium at temperatures below 330°K. Dauphinee T. M., Martin Douglas L., Preston-Thomas H.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A223**, № 1193, 214—222 (англ.)

Пользуясь полуавтоматич. аппаратурой, описанной ранее (РЖХим, 1954, 37430), методом непрерывного адиабатич. нагревания, автор измерил теплоемкость (C_p) K, Rb и Cs в интервале т-р от $\sim 20°$ до 330°К. Точность измерений $\pm 0,1\%$. У всех металлов, как и у ранее исследованного Na, обнаружено наличие аномалий C_p, которые, как показано в опытах с Rb, по-видимому, связаны с незначительными примесями посторонних металлов. В области аномалий Rb, Cs и Na наблюдается термич. гистерезис C_p. Все щел. металлы обнаруживают заметное увеличение C_p в области предплавления. Кривая C_p осложняется появлением острого максимума, отвечающего эвтектике системы Cs — кислород. Величина этого максимума позволяет оценить кол-во O_2 в цезии: 0,3%. Ю. Третьяков

11134. **Теплоемкость и энтропия жидкого He^3. Агарвал** (Specific heat and entropy of liquid He^3. Agarwal Bipin Kumar), Current Sci., 1955, **24**, № 12, 405—406 (англ.)

Ранее полученные данные относительно He^3 (РЖХим, 1955, 207 — данные по теплоемкостям; РЖХим, 1954, 26780 — данные по энтропии) предложено описывать подобранными ур-ниями: для теплоемкости (0,54°—1,7°К), $C = A + BT + DT^3$ *кал / град·моль*, где $A = 0,670$, $B = 0,288$, $C = 0,078$, и для энтропии ($T \geqslant 0,5°$ К) $S = A \ln T + BT + C / 3T^3$, где константы имеют то же значение. Л. Васильев

11135. **Теплоемкости при низких температурах и энтропии пяти шпинелей. Кинг** (Heat capacities at low temperatures and entropies of five spinel minerals. King E. G.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 410—412 (англ.)

Описанным ранее методом (Kelley K. K. и др, U. S. Bur. Mines Tech. Paper, 1946, 686) определены теплоемкости $FeAl_2O_4$ (I), $ZnFe_2O_4$ (II), $FeCo_2O_4$ (III), $CoFe_2O_4$ (IV) и $NiFe_2O_4$ (V) в интервале т-р 51—298° К. Результаты выражены следующими суммами функций Дебая и Эйнштейна: **I** $D\,(198/T) + 3E\,(482/T) + 3E\,(874/T)$ (51—298° К; $\pm$ 0,9%); **II** $D\,(166/T) + 3E\,(371/T) + 3E\,(741/T)$ (51—298° К; $\pm$ 1,4%); **III** $D\,(223/T) + 3E\,(391/T) + 3E\,(782/T)$ (51—125° К; $\pm$ 0,7%); **IV** $D\,(231/T) + 3E\,(364/T) + 3E\,(696/T)$ (51—150° К; $\pm$ 1,1%) и **V** $D\,(234/T) + 3E\,(392/T) + 3E\,(730/T)$ (51—150° К; $\pm$ 1,3%). Аномалий в кривых теплоемкости не обнаружено. Теплоемкости C_p при 298,16° равны (*кал/моль·град*): **I** 29,53; **II** 32,99; **III** 34,27; **IV** 36,53; **V** 34,81. Энтропии $S_{298.16}$ I, II и III соответственно равны $25,4 \pm 0,2$; $32,2 \pm 0,2$ и $30,0 \pm 0,2$ энтр. ед. Значения $S_{298.16} - S_0$ для IV и V равны соответственно $32,2 \pm 0,2$ и $30,1 \pm 0,2$ энтр. ед. ($S_0 \neq 0$ вследствие неправильного распределения атомов металла в кристаллич. решетке). В. Колесов

11136. **Термодинамические свойства ксенона как функция плотности до 520 единиц *амага* и как функция давления до 2800 атмосфер при температурах между 0° и 150°. Михелс, Вассенар, Волкерс, Досон** (Thermodynamic properties of xenon as a function of density up to 520 amagat and as a function of pressure up to 2800 atmospheres, at temperatures between 0° C and 150°C. Michels A., Wassenaar T., Wolkers G. J., Dawson J.), Physica, 1956, **22**, № 1, 17—28 (англ.)

По ранее опубликованным данным (РЖХим, 1955, 1789) в интервале 0—520 ед. *амага* и 0—2800 *ат* табулированы значения внутр. энергии, энтальпии, свободной энергии, свободной энтальпии, внутренней кинетич. энергии, теплоемкостей C_v и C_p, коэфф. Джоуля—Томсона μ. Расчетом охвачен интервал т-р от 0 до 150°. Л. Васильев

11137. **Теплоемкость и теплоты превращения и плавления нитрата калия. Соколов В. А., Шмидт Н. Е.**, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, **27**, 217—222

Методом периодического нагрева (РЖХим, 1956, 6358) в интервале 32—394°С измерена теплоемкость C_p KNO_3 (130 точек). Определены т-ра превращения (127,9$\pm$0,1°С), теплота превращения (1218$\pm$5 *кал/моль*), т-ра плавления (334,3$\pm$0,1°С) и теплота плавления (2300$\pm$5 *кал/моль*). В интервале 25 — 670°К вычислены и табулированы значения энтальпии, энтропии и изобарного потенциала; $S_{298,16} = 31,72$ энтр. ед. М. Карапетьянц

11138. **Термодинамические свойства PbFCl, $PbCl_2$ и PbF_2 при высоких температурах. Банашек Е. И., Пацукова Н. Н., Рассонская И. С.**, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, **27**, 223—232

В ранее описанном калориметре (РЖХим, 1955, 23243) методом смешения измерены энтальпии PbFCl (I), $PbCl_2$ (II) и PbF_2 (III) при различных т-рах. На основании эксперим. данных найдены эмпирич. ур-ния: для (I) $\Delta H^T_{293.16}$(*кал/моль*)$=19,26\,T + 2,29 \cdot 10^{-3} T^2 \cdot 6,18 + 10^5\,T^{-1} - 7940$ и C_p (*кал/моль град*) $= 19,26 + 4,58 \cdot 10^{-3}\,T - 6,18 \cdot 10^5\,T^{-2}$ (тв. фаза, 600—879° К); $\Delta H^T_{293.16} = 27,97 - 4350$ и $C_p = 27,97$ (жидк. фаза, 879—950° К); L (пл.) (*кал/моль*) $= 8780$ (T (пл.) $= 879°$ К). Для **II** в жидк. фазе $\Delta H^T_{293.16} = 28,37\,T - 7186$, $C_p = 28,37$, L пл. $= 5200$. Для **III** $\Delta H^T_{293.16} = 25,26\,T + 4,07 \cdot 10 T^2 + 73,56 \cdot 10^4\,T^{-1} - 10\,050$ и $C_p = 25,26\,T + 8,14 \cdot 10^{-4}\,T - 73,56 \cdot 10^4 T^{-2}$ (тв. фаза, 725—1099° К); $\Delta H^T_{293.16} = 26,97\,T - 8060$, $C_p = 26,97$ (жидк. фаза, 1099—1160° К); L (пл.) $= 3000$ (T (пл.) $= 1099°$ К). На основании измерения теплот растворения смеси I и II (3526 $\pm$ 30) и III (7227 $\pm$ 32) в 1 н. HNO_3 найдена теплота образования I из II и III: $\Delta H_{298,16} = -3700 \pm 60$. При 450° С у III обнаружено обратимое полиморфное превращение. М. Карапетьянц

11139. **О теплотах образования в бинарных неорганических системах. Голутвин Ю. М.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 1, 232—234.

Найдено, что для бинарных кристаллич. соединений $\Delta H^0_{298}/\Sigma W \approx a - b \lg W_k$ (1), где $\Delta H^0_{298}/\Sigma W$ — стандартная теплота образования соединения из одноатомных газообразных элементов, отнесенная к грамм-эквиваленту, W_k — валентность катиона, a и b — постоянные для ряда соединений данного элемента различной валентности. Ф-ла (1) иллюстрируется табличным и графич. материалом для различных окислов, хлоридов, бромидов Au, а также для газообразных окислов азота. Несмотря на широкое варьирование типа хим. связи, рассмотренные соединения являются стехиометрич., и катионам можно приписать определенную валентность; при переходе к соединениям с неопределенной валентностью (например, к карбидам, нитридам и др.) ф-ла (1) становится неприменимой. Л. Васильев

11140. **Теплоты хлорирования некоторых углеводородов и их хлоропроизводных.** **Керкбрайд** (The heats of chlorination of some hydrocarbons and their chloro-derivatives. Kirkbride F. W.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 1, 11—21 (англ.)

Измерены теплоты р-ций замещения RH (жидк.)+Cl_2 (газ) → RCl (жидк.) + HCl (газ). ΔH в *ккал/моль* при 25°: $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5Cl$ — 32,0; $C_6H_5Cl \rightarrow C_6H_4Cl_2$ (смесь изомеров) — 28,7; $C_6H_5CH_3$ → хлортолуол (смесь *о-* и *п-*) — 33,2; $C_6H_5CH_3$ → бензилхлорид — 32,8; циклогексан → хлорциклогексан — 34,2; *н*-гексан → монохлор-*н*-гексан (смесь изомеров) — 33,4; *симм*-$C_2H_4Cl_2$ → 1,1,2-трихлорэтан — 27,8; $CHCl_3 \rightarrow CCl_4$ — 22,3. Отсюда новые значения теплот образования жидких соединений из простых в-в: 1,1,2-трихлорэтан —44,8; хлорциклогексан —49,5; бензилхлорид —7,8. Теплоты р-ций присоединения Cl_2 (газ) к жидким соединениям: *цис*-дихлорэтилен → 1,1,2,2-$C_2H_2Cl_4$ — 40,4; $C_2HCl_3 \rightarrow C_2HCl_5$ — 36; $C_2Cl_4 \rightarrow C_2Cl_6$ (в р-ре) —32; откуда, оценивая теплоту растворения C_2Cl_6 в C_2Cl_4 ($\Delta H = 4{,}7$), для р-ции C_2Cl_4 (жидк.) + Cl_2 (газ) → C_2Cl_6 (тв.) $\Delta H = -37$. Из полученных данных вычислены теплоты хлорирования C_2H_4 и его хлоропроизводных в паровой фазе. Приведены также неопубл. данные (Parker H. E., Dickinson F.) для р-ций: $C_2H_2Cl_4$ (жидк.) + $^1/_2$ $Ca(OH)_2$ (тв.) → C_2HCl_3 (жидк.) + $^1/_2$ $CaCl_2$ (aq.) + H_2O и C_2HCl_5 (жидк.) + + $^1/_2$ $Ca(OH)_2$ (тв.) → C_2Cl_4 (тв.) + $^1/_2CaCl_2$ (aq.) + + H_2O: ΔH — 18,6 и — 21,7. Б. Ангаер

11141. **Термохимические исследования изомеров гексахлорциклогексана.** **Швабе** (Thermochemische Untersuchungen an den isomeren Hexachlorcyclohexanen. Schwabe K.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 2, 151—157 (нем.)

Измерены теплоты горения α, β, γ и δ изомеров гексахлорциклогексана (I), соответственно равные — 659,01; — 657,25; — 662,32 и — 659,24 *ккал/моль*. Из полученных данных вычислены энтальпии образования из элементов и свободные энтальпии образования для всех изученных изомеров I. Определены интегральные теплоты растворения изомеров I (~1 *г* в-ва в 100 *г* р-рителя) в бензоле: α 4,210, β 6,000, γ 4,751, δ 2,974 *ккал/моль*; в ацетоне: α 3,702, β 3,309, γ 3,866, δ 2,053 *ккал/моль*. Приведены схема и описание применявшегося калориметра. Найдены активности изомеров I и рассчитаны энтальпии и энтропии растворения последних. Ю. Заверняев

11142. **Тиофен; теплота сгорания и термодинамические свойства.** **Хаббард, Скотт, Фроу, Уоддингтон** (Thiophene: heat of combustion and chemical thermodynamic properties. Hubbard W. N., Scott D. W., Frow F. R., Waddington G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 22, 5855—5857 (англ.)

В ранее описанном калориметре (РЖХим, 1955, 5275) измерена теплота сгорания тиофена C_4H_4S (жидк) +13/2 O_2 (газ) + $49H_2O$ (жидк.) → $4CO_2$ (газ) + $H_2SO_4 \cdot 50\ H_2O$ (жидк.), из которой найдена величина (ΔH^0_{298})(сгор.) = — 675,55 ± 0,216 *ккал/моль* и рассчитаны значения $(\Delta H^0_{298})^{жидк}_{обр} = 19{,}20 \pm 0{,}239$ *ккал/моль* (сопоставлена с литературными данными) и $(\Delta H^0_{298})^{газ}_{обр} = 27{,}49 \pm 0{,}239$ *ккал/моль*. Вычислены и табулированы значения $(F^0 - H^0_0)/T$, $(H^0 - H^0_0)/T$, $H^0 - H^0_0$, S^0, C^0_p, $\Delta H^0_{обр}$, $\Delta F^0_{обр}$ и $\lg K_{обр}$ при 0°; 273,16; 298,16 и 300—1000° К (шаг 100°). М. Карапетьянц

11143. **Термическая диссоциация галидов платины. Сообщение 1. Бромиды платины.** **Щукарев С. А., Толмачева Т. А., Оранская М. А., Командорская Л. В.** **Сообщение 2. Хлориды платины.** **Щукарев С. А., Оранская М. А., Шемякина Т. С.**, Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 1, 8—16; 17—23

1. Статическим методом Эфраима (Ephraim F., Ber., 1917, 50, 1069) исследовалась температурная зависимость термич. диссоциации $PtBr_4$ (I), $PtBr_3$ (II), $PtBr_2$ (III) и PtBr (IV). Описана схема установки. Полученные данные представлены графиками $\lg P - 1/T$. Из наклонов прямых найдены ур-ния зависимости давления диссоциации от т-ры для I $\lg P = 7{,}809 - (4549/T)$, II $\lg P = 7{,}195 - (4808/T)$, III $\lg P = 6{,}064 - (5123/T)$ и IV $\lg P = 4{,}755 - (4679/T)$. Вычисленные отсюда через каждые 10° значения P_{Br_2} для I (в интервале 200—280°), II (280—390°), III (420—500°) и IV (460—510°) сведены в таблицах. С использованием этих данных рассчитаны значения изменения энтальпии и энтропии (ΔH и ΔS) р-ций последовательной диссоциации бромидов в предположении независимости этих величин от т-ры в исследуемом интервале. Найдены значения энтальпии образования ΔH (образ.) (в *ккал/моль*) из металла и газообразного брома для I, II, III и IV, соответственно равные — 44,0; — 33,6; — 22,6; — 10,75, что хорошо совпадает с литературными данными. Реальность существования каждого бромида подтверждена хим. анализом и снятием дебаеграмм. Показано, что ниже 340° К IV должен экзотермически диспропорционировать. Заметный разброс эксперим. данных заставляет авторов предположить способность бромидов платины, взаимодействуя между собой, давать твердые р-ры. Ю. Заверняев

2. Исследована температурная зависимость давления диссоциации $PtCl_4$ (V) (298—358°), $PtCl_3$ (VI) (332—394°), $PtCl_2$ (VII) (490—530°) и PtCl (VIII) (568—762°). На основании полученных данных вычислены энтальпии образования (*ккал/моль*): V —62,7; VI — 48,1; VII —33,4; VIII —11,7; эти значения находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными. Дебаеграммы хлоридов платины показали действительность существования каждого в-ва. Эксперим. данные для р-ций $2PtCl_n = 2PtCl_{n-1} + Cl_2$ выражены ур-ниями $\lg p_{Cl_2} = A - (B/T)$, где A и B равны: для $n = 4$ 9,04; 6267,5; $n = 3$ 8,42; 6303,1; $n = 2$ 10,59; 9131,1 и $n = 1$ 4,36; 5114,9. На основании полученных и литературных данных рассмотрена зависимость изобарного потенциала образования хлоридов, бромидов и йододов и обсуждена стойкость соединений различной валентности. Показано, что при низких т-рах (< 600°) VIII должна экзотермически диспропорционировать. Л. Васильев

11144. **О термическом разложении трехокиси молибдена в вакууме.** **Кильборг, Магнели** (On the thermal decomposition of molybdenum trioxide in vacuo. Kihlborg Lars, Magneli Arne), Acta chem. scand., 1955, 9, № 3, 471—474 (англ.)

MoO_3 при нагревании в откачанных запаянных кварцевых трубках при 550—800° частично разлагался с образованием низших окислов молибдена. Образцы после нагревания в электрической печи закалялись охлаждением водой и исследовались под микроскопом и рентгенографически. В продуктах термич. обработки MoO_3 обнаружены 2 новых окисла, полученных в количестве, недостаточном для определения их хим. состава (η- и ξ-окислы). Приведена их рентгенографич. характеристика. Т. Резухина

11145. **Термодинамика ассоциации ионов. Часть I. Хлорид, бромид и нитрат свинца.** **Нанколлас** (Thermodynamics of ion association. Part I. Lead chloride, bromide, and nitrate. Nancollas G. H.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1458—1462 (англ.)

Измерены электропроводности $PbCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ при 25° и $PbBr_2$ при 25 и 35°. По ур-нию $\lg K = \lg(1-\alpha)/\alpha M(1+\alpha) + 2I^{1/2}/(1+I^{1/2}) - 0{,}2I$, где α — сте-

пень диссоциации, *M* — молярная конц-ия и *I* — ионная сила, вычислены для р-ции $Pb^{2+} + X^- \rightleftarrows PbX^+$ термодинамич. константы диссоциации: $K_{PbCl^+} = 39,2$; $K_{PbBr^+} = 29,7$; $K_{PbNO_3^+} = 15,1$ (при 25°) и $K_{PbBr^+} = 34,8$ (при 35°), а также ΔZ, ΔH и ΔS. Величины ΔS сравниваются с вычисленными из энтропийного цикла. М. Карапетьянц

11146. Термодинамика смесей углеводородов. Часть I. Теплоты смешения в бинарных и тройной системах, образуемых бензолом, циклогексаном и *н*-гептаном. Браун, Матисон, Тинн (Thermodynamics of hydrocarbon mixtures. Part I. The heats of mixing of the binary and ternary systems formed by benzene, cyclohexane, and n-heptane. Brown C. P., Mathieson A. R., Thynne J. C. J.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4141—4146 (англ.)

Измерены при 20° теплоты смешения в системе бензол (I) — циклогексан (II) — *н*-гептан (III) и в бинарных системах I — II, I—III и II—III. Максим. ошибка определения оценивается в ±0,6%. Для бинарных смесей ΔH (в *дж/моль*) выражены ур-ниями (*x* — молярные доли компонентов): $\Delta H_{I-II} = x_I x_{II} [3350 + 590(x_I - x_{II}) - 912(x_I - x_{II})^2]$; $\Delta H_{I-III} = x_I x_{III} [3841 + 1046(x_I - x_{III})]$; $\Delta H_{II-III} = x_{II} x_{III} [1121 + 268(x_{II} - x_{III}) - 335(x_{II} - x_{III})^2]$. Из теплот смешения вычислены параметры растворимости $\Delta\delta$ для бинарных систем: I—II 2,85; I—III 2,84; II—III 1,46. Эти цифры значительно превышают величины $\Delta\delta$, вычисленные Гильдебрандом и Скоттом (Hildebrand, Scott. The solubility of nonelectrolytes. Reinhold. New York, 1950) из давления пара. Для тройной системы измерены теплоты смешения при добавлении к бинарным смесям третьего компонента. Данные для тройных систем хорошо передаются ранее опубликованными ур-ниями (Scatchard и др., J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 3724; Redlich, Kister, Ind. Eng. Chem. 1948, 40, 341), связывающими теплоту смешения в тройных и двойных системах. Б. Анваер

11147. Определение данных о равновесии системы пар — жидкость. Риджуэй (The determination of vapour-liquid equilibrium data. Ridgway K.), Industr. Chemist, 1956, 32, № 373, 59—67 (англ.) Обзор. Библ. 27 назв. В. М.

11148. Метод измерения упругости пара и диффузионных констант. Иванов Л. И., Куликов И. С., Матвеева М. П., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 8, 145—147

Разработан метод определения давления пара компонентов и констант диффузии в металлич. сплавах. В камере один над другим помещаются два образца одинакового хим. состава, один из которых содержит радиоактивный изотоп. Образцы помещены в керамич. кассеты, которые заложены в Mo-чашки. В системе создается вакуум (10^{-6}—10^{-7} *мм* рт. ст.) и производится нагревание с помощью индукционной печи. При нагревании прибор отключается от насосов и в нем устанавливается соответствующее т-ре опыта давление пара компонентов сплава. Между образцами протекает р-ция изотопного обмена, за которой можно следить по наращиванию радиоактивности на неактивном образце. Т-ра измеряется Pt—PtRh-термопарой и регулируется с точностью ±3°. Для уменьшения обратного потока радиоактивных атомов площадь неактивного образца берется в 20—30 раз больше площади активного. Абс. кол-во испарившегося компонента определяется после охлаждения в вакууме путем сравнения с радиоактивностью эталонного образца. Кинетика изотопного обмена в описанных условиях определяется скоростью испарения меченого компонента с радиоактивного образца и скоростью диффузионного потока меченого компонента из внутренних слоев к поверхности радиоактивного образца. По углу наклона линейной части кривой $Q = f(t)$ (*Q* — кол-во в-ва, испарившегося с активного образца) определяется скорость испарения. Выведена ф-ла для нахождения коэфф. диффузии. Метод проверен на технич. железе в интервале т-р 1120—1255°. Получено хорошее совпадение с литературными данными. Если скорость испарения велика и линейного участка на кривой не получается, то между образцами может быть поставлена диафрагма с малым отверстием. Л. Васильев

11149. Применение коэффициентов диффузии при измерении давления пара. Крайдер (The use of diffusion coefficients in the measurement of vapor pressure. Crider Walter L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 5, 924—925 (англ.)

Из измерения скорости испарения воды в N_2, H_2 и CO_2 определены взаимные коэфф. диффузии водяного пара и этих газов *D* (*см²/сек*): H_2 (34°) 0,915, (55,5°) 0,961; CO_2 (34,1°) 0,257, (55,5°) 0,198; N_2 (55,8°) 0,313, (76,0°) 0,354. Из величин, полученных для системы N_2—H_2O, и измеренных скоростей испарения воды из р-ров сахарозы (1—60%) и NaCl (1—25%) в азоте вычислено давление пара этих р-ров при 56 и 76° по ур-нию $D = WhP_S / APd_S \ln[P/(P - P_S)]$, где *W* — потеря в весе воды, *г/сек*; *h* — расстояние от уровня воды до выхода пара, *см*; *P* — общее давление в диффузионной камере, *мм*; P_S — давление насыщ. пара, *мм*; *A* — поперечное сечение трубки для истечения пара, *см²*; d_S — плотность пара при давлении насыщения, *г/см³*. Отмечается хорошее согласие полученных значений давления пара с литературными данными и несложность эксперимента. Б. Анваер

11150. Равновесие жидкость — пар. VI. Системы ацетонитрил — бензол при 45° и ацетонитрил — нитрометан при 60°. Браун, Смит (Liquid-vapour equilibria. VI. The systems acetonitrile+benzene at 45°C and acetonitrile + nitromethane at 60° C. Brown I., Smith F.), Austral. J. Chem., 1955, 8, № 1, 62—67 (англ.)

Получены концентрационные зависимости ряда величин, относящихся к равновесию жидкость — пар в системах ацетонитрил — бензол (при 45°) и ацетонитрил — нитрометан (при 60°). Описываются методы очистки и анализа компонент, приводятся их точки кипения, показатели преломления, плотности и давления пара при указанных т-рах, а также давление пара нитрометана при разных т-рах (от 49,88° до 101,36°). Измерена зависимость от относительной конц-ии показателя преломления (система ацетонитрил — бензол) и плотности (система ацетонитрил — нитрометан), приведенные к 25°. Основные таблицы содержат данные: молярные доли ацетонитрила в жидкости (x_1) и пара (y_1); общее давление пара *P*, относительную летучесть $\alpha = y_1 x_2 / y_2 x_1$, избыточные хим. потенциалы μ_1 и μ_2 и избыточную свободную энергию смешения G_x; последние три величины вычислены по методу авторов (РЖХим, 1956, 67838; там же описана методика измерений). Из приведенных данных видно, что образующаяся в системе ацетонитрил—бензол при 45° азеотропная смесь содержит 0,457 мол. доли ацетонитрила при общем давлении пара 278,1 *мм* рт. ст.; α убывает с увеличением x_1. В системе ацетонитрил — нитрометан (при 60°) *P* монотонно растет с увеличением x_1, а α = 2,006; значения G_x не выходят за пределы эксперим. ошибок во всем интервале конц-ий. Вычислены также значения молярных объемов компонент (в жидкой фазе) и вторых вириальных коэффициентов. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 67838. В. Урбах

11151. Точка кипения и критическая температура ***н*-парафинов. Гупта** (Boiling point and critical temperature of *n*-paraffins. Gupta V. S.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 164—165 (англ.)

Для *н*-парафинов предложены эмпирич. ф-лы $T(\text{кр}) = 701\, n^{0,205} - 504$ (1) и $T_{(\text{кип.})} = 282{,}5\, n^{0,35} - 185{,}3$ (2), где *n*—число атомов углерода; среднее отклонение от справочных значений для 19 в-в, $\sim 1{,}18°$ (1) и (если исключить CH_4 и C_2H_6) $\sim 1{,}0°$ (2). В. Цукерман

11152. Соотношение между критической температурой и точкой кипения для алифатических углеводородов. Чакраварти (Critical temperature-boiling point relation in aliphatic hydrocarbons. Chakravarty Dhirendra Nath), Current Sci., 1955, **24**, № 11, 372—373 (англ.)

Для углеводородов ряда C_nH_{2n+2} предлагается эмпирич. ф-ла $c \ln T\,(\text{кип.}) = \ln T\,(\text{кр.}) + g \ln n - a$ (т. е. $T^c(\text{кип.})/T\,(\text{кр.}) = bn^g$), где $c = 0{,}60922$, $g = 0{,}07143$, $a = 1{,}106$. Показано, что она дает хорошие результаты для n от 5 до 19, несколько хуже — для $n = 2,3,4$; для CH_4 расхождение велико. В. Урбах

11153. Вычисление равновесного давления в системе лед — вода. Хельстрём (Über die Berechnung des Gleichgewichtsdruckes von Eis — Wasser. Hällström M.), Suomen kem., 1956, **29**, № 3, 85—87 (нем.)

Применительно к системе лед — переохлажденная вода в области т-р, близких к 0°, рассмотрено ур-ние $P\Delta v = RT \ln (p_2/p_1)$, где P — давление, оказываемое на систему, Δv — разность молярных объемов льда и переохлажденной воды при равновесном давлении, p_2 и p_1— давление паров переохлажденной воды и льда при 1 *атм* и т-ре T. В более общем случае для области, лежащей близ определенной T, предложено ур-ние $(P_2 - P_1)\,\Delta v = RT_2 \ln (p_2'/p_1') - RT_1 \ln (p_2/p_1)$, где Δv относится к более высокому давлению P_2, p_2' и p_1' — давление паров переохлажденной воды и льда при давлении P_2 и т-ре T_2. Показано, что вычисленные по этим ф-лам величины равновесного давления для т-р от —1° до —15° хорошо совпадают с эксперим. данными Бриджмэна и Тамманна. С. Бык

11154. Давление пара и критические константы D_2O. Оливер, Грисард (Vapor pressure and critical constants of D_2O. Oliver George D, Grisard J. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 561—563 (англ.)

В эбуллиометре высокого давления определено давление пара H_2O и D_2O (99,87%) > 200°. Для области т-р 208—300° $\lg (P_{D_2O}/P_{H_2O}) = -3{,}4273\cdot 10^{-2} + 2{,}1988\cdot 10^{-4}t$, $-2{,}9329\cdot 10^{-7}\, t^2$, в области температур 300—370,6° $\lg (P_{D_2O}/P_{H_2O}) = 0{,}21516\cdot 10^{-2} - 0{,}22949\cdot 10^{-4}\, t + 1{,}1143\cdot 10^{-7} t^2$, t в °C, P в *кг/см²*. Кривые давления пара D_2O и H_2O пересекаются при 220,68 ± 0,1° и 23,8 *кГ/см²*, выше этой точки т-ра кипения H_2O становится выше т-ры кипения D_2O. Разница постепенно возрастает до 2° около крит. точки D_2O. Крит. т-ра D_2O измерена в эбуллиометре и в кварцевой трубке и равна 370,9 ± 0,1°. По графику $P - t$ найдено значение критич. давл. 221,6 *кг/см²*. А. Лихтер

1155. Давление пара фтористого циркония. Сенс, Снайдер, Филберт (The vapor pressure of zirconium fluoride. Sense Karl A., Snyder M. J., Filbert R. B., Jr), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 11, 995—996 (англ.)

Измерено давление пара ZrF_4 в интервале т-р 616—881° при помощи метода и аппаратуры, аналогичных описанным ранее (РЖХим, 1955, 11281). Эксперим. данные подчиняются кривой $\lg P\,\text{мм} = A + B/T$, где $A = 13{,}3995 \pm 0{,}0078$, $B = -12376{,}0 \pm 8{,}1°$. Вычислено значение теплоты сублимации 56,63 ± 0,04 *ккал/моль*. Экстраполяцией к $p = 760$ *мм* определена т-ра сублимации 903°. Л. Резницкий

11156. Некоторые физические свойства шестифтористого вольфрама. Барбер, Кейди (Some physical properties of tungsten hexafluoride. Barber Eugene John, Cady George H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 505—506 (англ.)

Исследованы нагревание (от —175 до 8°) и давление насыщ. пара (от 11,83 до 51,38°) шестифтористого вольфрама. На кривой нагревания обнаружено два излома, соответствующие т-ре плавления (2,0 ± 0,3°) и т-ре превращения (—8,2 ± 0,1°), и найдены приблизительные значения теплоты превращения (1600 ± 300 *кал/моль*) и теплоты плавления (500 ± 100 *кал/моль*). Давление пара описано ур-нием $\lg P(\text{мм}) = 6{,}88699 - (928{,}580/T) - (67942{,}9/T^2)$; вычислены т. кип. 17,06 ± 0,05°, теплоты испарения 6150 *кал/моль* (при 25°), 5930 (при 40°) и 6245 (т-ра кипения), а также значение «параметра растворимости» $(\Delta E(\text{пар})/V)^{1/2} = (7{,}96\ \text{кал}/\text{мл}^{-1})^{1/2}$ (при 25°). Полученные значения свойств сравнены с теми из них, которые известны из литературы. С. Бык

11157. Исследование равновесия жидкости и пара в системе O_2—Kr. Фастовский В. Г., Петровский Ю. В., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 3, 589—592 (рез. англ.)

С помощью описанной ранее (РЖХим, 1956, 42596) эксперим. установки и методики работы получены данные о равновесных составах жидкости и пара при разных т-рах для пяти различных смесей O_2—Kr. В координатах $\ln \pi$ (π—абс. давление в *мм* рт. ст.), $1/T$ опыт. точки для каждой смеси ложатся на прямые, располагающиеся между линиями чистых компонентов. По этим графикам построены кривые $T = \varphi(x)$, где x (соответственно y)—мол.% O_2 в жидкости (в паре), для абс. давлений 2128, 2230, 3700 и 5170 *мм* рт. ст. (0,5; 2,0; 4,0 и 6,0 *кг/см²* избыточных). На основании вычисленных равновесных составов пара построены кривые $T = \psi(y)$ для тех же давлений. Удовлетворительное совпадение расчетных и опытных значений показывает, что изученная система в охваченном интервале давлений не сильно отличается от идеальной. Это позволяет применить ур-ние ван-Лаара (с коэфф., значения которых приведены для четырех исследованных давлений) для построения диаграмм $x - y$, необходимых при расчете ректификационной аппаратуры. В. Урбах

11158. Испарение плутония из урана, подвергнутого нейтронному облучению. Мак-Кензи (The volatilization of plutonium from neutron-irradiated uranium. Mc Kenzie D. E.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 4, 515—522 (англ.)

Скорость испарения плутония из урана после нейтронного облучения измерена методом испарения с открытой поверхности с последующей конденсацией на алундовом конденсере. Опыты производились в тиглях из окиси бериллия в вакууме $5\cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. при т-рах 1540, 1650 и 1769°. Обработка эксперим. данных производилась по ур-нию Лэнгмюра в предположении, что система является идеальным или регулярным р-ром. Показано, что коэфф. активности плутония, растворенного в уране, отличается при каждой т-ре от единицы на величину, меньшую, чем эксперим. погрешность (±25%). А. Грановская

11159. Давление пара трехсернистой сурьмы над расплавом Sb_2S_3—PbS. Пономарев В. Д., Исакова Р. А., Изв. АН КазахССР, сер. горн. дела, стройматериалов и металлургии, 1956, вып. 6, 48—52 (рез. казах.)

Методом «струи» определено давление пара (P) Sb_2S_3 в сплаве с PbS в интервале 750—925° при содержании

Sb_2S_3 в исследуемых образцах 14,5 —79,9 вес.%. Результаты опытов табулированы и представлены графически. Найдено, что с ростом т-ры P Sb_2S_3 над расплавом повышается. Температурная зависимость P Sb_2S_3 в координатах $\lg P - 1/T$ выражается прямыми линиями, имеющими почти один и тот же наклон для сплавов различного состава. Определена теплота испарения Sb_2S_3 из расплава, равная в изученном диапазоне т-р 25 200 *кал/моль*. С уменьшением содержания Sb_2S_3 в сплаве P ее закономерно понижается (случай с отрицательным отклонением от закона Рауля). Ю. Заверняев

11160. Исследование роста кристаллов растворимых солей металлов. Часть I. Влияние «защитных агентов» на поверхностную реакцию. Пактер (Studies on the crystal growth of soluble metal salts: Part I. The effect of «protecting agents» on the interface reaction. Packter A.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 11, 1140—1144 (англ.)

Изучено влияние органич. к-т, полиэлектролитов и поверхностноактивных в-в с длинной цепью (РЖХим, 1956, 6565) на рост кристаллов (К) растворимых солей Ag, Cu, Pb и Al. Окончательный вес К экспоненциально зависит от конц-ии «защитного агента» (ЗА). Показано, что скорость образования ядер и рост К сильно замедляются в случае адсорбции молекул ЗА растущими К. О. Калашников

11161. Основы теории кристаллизации. Буша (Základné vzťahy teórie kryštalizácie. Buša Juraj), Strojnoelektrotechn. časop., 1955, 6, № 2, 71—78 (словац.)

Популярная статья. О. Г.

11162. Два новых применения явления Пельтье. Иоффе, А. Ф., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 2, 478—482

Указано, что выделяющаяся при кристаллизации теплота может отводиться потоком электронов, т. е. током Пельтье. Поскольку линейная скорость кристаллизации $\Delta L / \Delta t$ пропорциональна поглощаемой мощности $W = \alpha I T_0 - I^2 (\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2) / 2$, то $(\Delta L / \Delta t)_{(\text{макс})}$ отвечает плотности тока $I' = \alpha T_0 / (\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2)$, удовлетворяющей условию $d(\Delta L / \Delta t) / dI = 0$, так что $(\Delta L / \Delta t)^{(\text{макс})} = \alpha T_0^2 / 2Qd (\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2)$; здесь α — разность термо-э.д.с. твердой и жидкой фаз по отношению к любому металлу, T_0 — т-ра плавления, Q — уд. теплота плавления, d — плотность твердой фазы, ρ_i и L_i — уд. сопротивление и толщина слоя твердой фазы ($i=1$) и жидкости ($i=2$). Если $I \ll I'$, то $\Delta L/\Delta t \approx (\alpha T_0/Qd) \cdot I$, т. е. пропорционально I. Приводятся ориентировочные величины I' в *а/см²* дя Zn, Bi, Cs и Ge, соответственно равные 280; 110; 150; 15; $\Delta L / \Delta t$ при $I = 100$ *а/см²* равны 2,3; 9; 23; 1,5 *см/час*. Указано, что пропускание тока может заменить движущуюся печь для зонной плавки, применяемой при тщательной очистке в-ва от примесей. Это явление позволяет также создать особо благоприятные условия для роста монокристалла. Показано далее, что если пропускать через зажатую между двумя электродами пластинку полупроводника переменный ток, то образующийся вследствие чередующегося выделения и поглощения на гранях тепла Пельтье периодически изменяющийся градиент т-р приведет пластинку в колебания, которые можно использовать для генерирования звуковых волн. В. Урбах

11163. О скорости замедленного превращения кремнезема. Кинетика полиморфных переходов SiO_2. Токуда (On the rate of the sluggish inversion of silica stone. Kinetics of the polymorphous transition of silica. Tokuda Taneki), Bull Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 6, 435—442 (англ.)

Исследовалась кинетика превращения α-кварца в α-кристобалит. Различные образцы природных кварца и шерта нагревались до 1200—1650° в течение нескольких часов. Полнота превращения определялась по изменению плотности (вносилась поправка на необратимое термич. расширение). Найдено, что исследуемая р-ция первого порядка, в согласии с данными ряда авторов (Mellor J. W., Campbell A. J., Trans. Engl. Ceram. Soc., 1915, 15, 77; Nakai T., Fukami Y., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1935, 38, Supple binding, 340; Segawa K., Techn. Rep. Yawata Iron Works, 1951 26, 1) и в противоположность выводам Августиника и Курдеванидзе (Ж.прикл. химии, 1946, 19, 1189). Показано, что константа скорости р-ции увеличивается, если окислительную атмосферу (воздух) заменить восстановительной (20% CO, 80% N_2) или водяными парами, причем это различие исчезает с повышением температуры. Исследовано влияние размера зерен на скорость превращения, при этом найдено, что ур-ние Яндера $k \sim 1/\delta^2$ (Jander W., Z. anogran und allgem. Chem., 1927, 163, 1) неприменимо к случаю превращения поликристаллич. агрегатов двуокиси кремния (δ — диам. зерна). О. Калашников

11164. Мезоморфизм и химическое строение. Часть IV. Влияние замещения на мезоморфизм 6-*н*-алкокси-2-нафтойных кислот. Грей, Джонс (Mesomorphism and chemical constitution. Part IV. The effect of substitution on the mesomorphism of the 6-*n*-alkoxy-2-naphthoic. acids. Gray G. W., Jones Brynmor), J. Chem. Soc., 1955, Jan. 236—244 (англ.)

Синтезирован ряд 6-*н*-алкокси-5-галоид- и 6-*н*-алкокси-5-нитро-2-нафтойных к-т и исследованы их мезоморфные свойства. Сравнивается влияние введения заместителей на мезоморфизм бензойных (часть III, РЖХим, 1956, 28455) и нафтойных к-т. Галоидозамещ. нафтойным к-там свойственна некоторая область устойчивости мезоморфного состояния, тогда как среди галоидозамещ. бензойных к-т мезоморфизм наблюдался лишь у F-и Cl-замещенных и отсутствовал у Br-замещенных. В исследованных рядах точки переходов, как было отмечено и для других рядов, располагаются на плавных линиях (см. ссылку выше). У нитро-замещ. нафтойных к-т смектич. фазы всегда метастабильны и появляются у нонилового и высших эфиров. Додециловый, гексадециловый и октадециловый эфиры имеют по две смектич. фазы и являются в-вами полимезоморфными (Vorländer, Trans. Faraday Soc., 1933, 29, 913; Bernal, Crowfoot, Trans. Faraday Soc., 1933, 29, 1032). Отсутствие смектич. свойств у этих соединений может быть связано с большим дипольным моментом нитрогруппы (4,24 μ), так как наличие дипольного момента, направленного под углом 60°—70° к длинной оси молекулы, по-видимому, характерно для типичных смектич. соединений. Изменения области проявления мезоморфного состояния при введении различных заместителей связывается, как и в предыдущих работах (РЖХим, 1956, 28455), с изменением размеров молекул. И. Котляревский

11165. Свойства индия и таллия при низких температурах. Суэнсон (Properties of indium and thallium at low temperatures. Swenson C. A.), Phys. Rev., 1955, 100, №6, 1607—1614 (англ.)

На описанной ранее установке (РЖХим, 1956, 38801) образцы индия и таллия подвергались давлению 10 000 *атм*. В интервале т-р T от 4,2 до 300° K измерены величины $(V_0 - V_{10\,000})/V_0$, где V_0 и $V_{10\,000}$ — объемы соответственно при 0 и 10 000 *атм*, и коэфф. линейного расширения. Обе величины монотонно растут с т-рой; последняя для таллия растет менее круто, чем для индия. Результаты представлены таблицами и графиками. От 4,2 до 272,2° измерено также электрич. сопротивление R индия, при ~210° обнаружена особая точка, по обе стороны от которой величина $(1/R_{273})\, dR/dT$

имеет различные значения: 0,00443 при больших T и 0,00400 — при меньших. Анализ кривых, описывающих механич. и термомеханич. свойства индия и таллия, указывает на отсутствие фазовых переходов при низких т-рах. Результаты косвенно свидетельствуют также об исчезновения эффекта упрочнения при низких т-рах и умеренных давлениях. Е. Бабенков

11166. **Изотермы двуокиси углерода и шестифтористой серы в критической области. Уэнторф** (Isotherms in the critical regions of carbon dioxide, and sulfur hexafluoride. Wentorf R. H., Jr), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 607—615 (англ.)

В стальном сосуде емк. 65 *мл*, снабженном окошками для визуального наблюдения и фотографирования, производилось измерение изотерм p—v. для CO_2(I) и SF_6 (II) в крит. области. Вводилась поправка на влияние силы тяжести по ф-ле, вывод которой приводится. Для I получены изотермы через 0,01—0,02° от 31,02 до 31,10°, а для II от 45,52 до 45,77°. Проведено также сравнение с результатами других авторов. Различие в плотности жидкой и паровой фаз остается довольно большим (~20%) до т-ры, которая всего на 0,01° ниже критической, и затем быстро исчезает в интервале нескольких сотых градуса, т. е. ортобарная кривая имеет плоский максимум. Вид изотерм, а также визуальные наблюдения показывают, что аномальная крит. область между т-рой исчезновения мениска и т-рой, при которой одновременно $(\partial p/\partial V)_T$ и $(\partial^2 p/\partial V^2)_T$ равны нулю, не существует вовсе, либо простирается на интервал т-р не больше 0,02 (I) и 0,04° (II). А. Лихтер

11167. **Ответ на статью В. П. Скрипова и В. К. Семенченко «Фазовые переходы II рода и критические явления. V. О максимуме теплоемкости в критической области расслаивания двойных жидких систем». Кричевский И. Р.**, Ж. физ. химии, 1955, 29, № 12, 2256—2260

Дискуссионная статья. К РЖХим, 1956, 18737. В. Цукерман

11168. **По поводу статьи В. П. Скрипова и В. К. Семенченко «Фазовые переходы II рода и критические явления. V. О максимуме теплоемкости в критической области расслаивания двойных жидких систем». Амирханов Х. И., Гурвич И. Г., Матизен Э. В.**, Ж физ. химии, 1956, **30**, **№ 5**, 1158—1161

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 18737.

11169. **Обнаружение псевдоизоморфных частиц льда. Монмори** (La détection des particules pseudoisomorphes de la glace. Montmory R.), Bull. Observ. Puy de Dome, 1955, № 1, 9—15 (франц.; рез англ.)

Для обнаружения псевдоизоморфных ледяных частиц в атмосфере предложено применять р-р, получаемый смешением р-ра AgJ с NaCl в ацетоне с триэтиленгликолем. Капля р-ра наносилась на предметное стекло (образовывалась пленка). По мере испарения ацетона р-р становился пересыщенным. Некоторые в-ва с теми же кристаллографич. характеристиками, как AgJ, вызывают кристаллизацию в пленке как зародыши. Частицы типа NaCl, атмосферная пыль и т. д. не обладают этими свойствами. Опыты с пленкой во влажном воздухе заставляют считать, что р-ры пригодны для обнаружения в атмосфере ледяных частиц, имеющих структуру, аналогичную структуре AgJ. Л. Радушкевич

11170. **Термодинамические свойства растворов расплавленных солей. Марков Б. Ф.**, Укр. хим. ж., 1955, 21, № 6, 703—709

Изложение доклада, прочитанного на 1-м Украинском республиканском совещании по физ. химии 17 сентября 1954 г. Рассматриваются литературные данные о р-рах расплавленных солей, полученные методом э.д.с., а также результаты собственных исследований двойных систем, образованных хлоридами магния и свинца с хлоридами щел. металлов. Из э.д.с. хим. цепей при различном соотношении компонентов в расплаве рассчитывается парц. мол. изобарный потенциал $\overline{Z}_1$ компонента электрохим. р-ции, а по зависимости э.д.с. от т-ры — парц. мол. энтропия $\overline{S}_1$; вычисляются избыточные (по сравнению с идеальным р-ром) $\overline{Z}_1^E$ и $\overline{S}_1^E$. Из сопоставления диаграмм состояния со значениями $\overline{Z}_1^E$ найдено, что $\overline{Z}_1^E > 0$ только для систем, образующих твердые р-ры, $\overline{Z}_1^E = 0$ — в эвтектич. системах (идеальные р-ры, отвечающие ур-нию Шредера — Ле Шателье), $\overline{Z}_1^E < 0$ — для систем с хим. взаимодействием; чем более четко выявляются хим. соединения на диаграммах, тем большее отрицательное значение имеет $\overline{Z}_1^E$. Более полная характеристика солевого расплава достигается при совместном рассмотрении $\overline{Z}_1^E$ и $\overline{S}_1^E$. По величине и знаку $\overline{Z}_1^E$ и $\overline{S}_1^E$ бинарные р-ры расплавленных солей в первом приближении можно разделить на 4 группы: $\overline{Z}_1^E \approx \overline{S}_1^E \approx 0$ — простейшие (идеальные) р-ры; $\overline{S}_1^E \approx 0$, $\overline{Z}_1^E \neq 0$ = регулярные р-ры; $\overline{S}_1^E > 0$, $\overline{Z}_1^E \geqslant 0$ — р-ры из ассоциированных компонентов без хим. взаимодействия; $\overline{S}_1^E > 0$, $\overline{Z}_1^E \ll 0$ — р-ры из ассоциированных компонентов с хим. взаимодействием. В. Урбах

11171. **Отрицательные изотермы показателей преломления в системах с химическим взаимодействием компонентов. Иоффе Б. В.**, Ж. физ. химии, 1955, 29, № 5, 877—882.

Для подтверждения положений, высказанных в предыдущих работах (РЖХим, 1956, 46334, 71150), изучены показатели преломления в системах из диметиланилина (I) с *м*-крезолом (II), изовалериановой (III) и муравьиной (IV) к-тами. Подтверждено существование изотерм «показатели преломления-состав» (объемный) с отрицательным отклонением от аддитивности ($\Delta n(V) < 0$), несмотря на хим. взаимодействие компонентов. В системе I—IV изотермы показателей преломления имеют различную форму и знак (от + до —) в зависимости от длины волны света, что автор объясняет тем, что иногда происходящее при взаимодействии компонентов изменение объема и изменение полос поглощения, действуют антибатно, и поэтому $\Delta n(V)$ может оказаться небольшим положительным или даже отрицательным. Таким образом, в системах $|\Delta n(V)| < 0{,}007$—$0{,}008$ знак $\Delta n(V)$ не может дать указания на поведение компонентов $\Delta n(V) > 0{,}008$ свидетельствует о хим. взаимодействии компонентов. И. Верещетина

11172. **О зависимости показателей преломления от концентрации и о рефрактометрическом анализе двойных жидких систем (по поводу статьи И. В. Красовского и Р. Н. Дикой). Иоффе Б. В.**, Укр. хим. ж., 1955, 21, № 6, 816—821.

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 46333.

11173. **Определение молекулярного веса по точке замерзания концентрированных растворов. Ханневейк** (Bepaling van molekuulgewichten uit de vriespuntsdaling van niet-verdunde oplossingen. Hannewijk J.), Chem. weekbl., 1955, 51, № 38, 659—666 (голл.; резюме англ.)

Указано на применимость ранее опубликованного метода (Prahl W., Angew. Chem., 1939, 52, 481) для расчета мол.-веса в-в по понижению точки замерзания конц. идеальных р-ров. О. Гайсинская

11174. **Номограмма для перехода от весовых к атомным процентам для двухкомпонентных систем.** **Бартфай** (Nomogram kétalkotós rendszerek súlyés atom- (mól-) százalék összefüggésére Bártfai Ferenc), Kohász. lapok, 1956, 11, № 4, 173 (венг.)

11175. **Растворимость твердых веществ в газах. Часть 3. Растворимость твердого ксенона и твердой двуокиси углерода.** **Юалд** (The solubility of solids in gases. Part 3. The solubility of solid xenon and solid carbon dioxide. Ewald A. H.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 3, 347—356 (англ.)

Для проверки теории растворимости твердых тел в газах, построенной на учете взаимодействия в газе по Ван-дер-Ваальсу, измерена растворимость твердого ксенона в сжатом азоте, водороде и гелии. При использовании литературных значений параметров взаимодействия для чистых компонентов получено, что рассчитанные значения растворимости хорошо согласуются с экспериментальными, за исключением системы с гелием, в которой, как предполагается, может образовываться твердый р-р. Измерена также растворимость твердой двуокиси углерода в водороде и гелии. Найдено, что растворимость в водороде больше рассчитанной, что указывает на наличие взаимодействия более сильного, чем при обычных силах Ван-дер-Ваальса. Часть 2 см. РЖХим, 1955, 25856. А. Шевченко

11176. **Обзор двойных систем титана и предложений по их классификации.** **Самсонов Г. В., Нешпор В. С., Ланге Л. В.**, Металловедение и обработка металлов, 1956, № 1, 51—59

Обзор Библ. 32 назв. О. Г.

11177. **Некоторые физико-химические свойства соединений переходных тугоплавких металлов с бором, углеродом и азотом и особенности их двойных сплавов.** **Самсонов Г. В.**, Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, 27, 97—125

Обзор работ по взаимодействию тугоплавких переходных металлов IV, V и VI групп периодической системы с бором, углеродом и азотом. Сделана попытка объяснения некоторых свойств образующихся соединений на основе современных представлений теории строения и хим. связи. Библ. 47 назв. Н. Лужная

11178. **Зависимость между давлением, составом и температурой в системе палладий — водород.** **Мун** (Pressure—composition—temperature relations in the palladium—hydrogen system. Moon Kenneth A.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 4, 502—504 (англ.)

Произведена математич. обработка литературных данных по растворимости водорода в палладии. Найдено, что $\lg K$ (константы равновесия р-ции взаимодействия Pd с H_2) близок к линейной функции обратной т-ры (в °K); сплавы α Pd—H_2 являются истинными гомог. р-рами. Н. Лужная

11179. Система **гадолиний — водород.** **Стерди, Малфорд** (The gadolinium—hydrogen system. Sturdy Gladys E., Mulford Robert N. R.) J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1083—1087 (англ.)

Исследованы равновесия в системе гадолиний — водород, построена (частично) диаграмма состояния *P—T—C* системы. Аппаратура и методика описаны ранее (РЖХим, 1956, 25106). Установлено образование гидридов GgH_2 и GgH_3, оба хрупкие, серого цвета. Рентгенографич. исследования показали, что GgH_2 обладает куб. решеткой: *a* 5,303±0,001 A, рассчитанная плотность 7,08. GgH_3 имеет гексагональную структуру: *a* 3,73 ± 0,01, *c* 6,71 ± 0,02A, плотность 6,57. Н. Лужная

11180. ***p-T-x*-фазовая диаграмма системы свинец — сера.** **Блум, Крегер** (The *p-T-x*-phase diagram of the lead-sulphur system. Bloem J., Kröger F. A.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 7, № 1—2, 1—14 (англ.; рез. нем.)

Изучена фазовая диаграмма давление—т-ра—состав системы Pb—S в области, примыкающей к соединению PbS. Найдено, что максим. точка плавления находится при 1127° и соответствует твердой фазе PbS, содержащей избыток свинца в кол-ве $6\cdot10^{18}$ атомов на 1 *см*^{3}, т. е. $3\cdot10^{-4}$ атомов на 1 моль. Аномальный ход кривых равновесия жидких и твердых фаз указывает на наличие ближнего порядка в жидкости состава PbS. Ю. Третьяков

11181. **Распределение меди между германием и тройными расплавами, насыщенными германием.** **Термонд, Логан** (The distribution of copper between germanium and ternary melts saturated with germanium. Thurmond C. D., Logan R. A.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 5, 591—595 (англ.)

Измерена методом электросопротивления растворимость Cu в твердом Ge в зависимости от конц-ии Cu в тройных расплавах Ge—Cu—Pb, Ge—Cu—In, Ge—Cu—Sn и Ge—Cu—Au, насыщенный Ge при 700°. Определены коэфф. распределения Cu между твердым Ge и жидкими тройными расплавами в зависимости от конц-ии Cu в расплавах (в основном в случае системы Ge—Cu—Pb). В случае расплавов Ge—Cu—Pb коэфф. распределения Cu возрастает при уменьшении содержания Cu в расплаве и при конц-ии Cu<0,2% остается постоянным. Как указывают авторы, это является следствием плохой смешиваемости Pb и Cu. Исходя из экспериментально определенной температурной зависимости коэфф. распределения Cu, авторы оценивают энергию связи Cu в разб. твердом р-ре Cu в Ge при 700° в 47 *ккал/г-атом*. Обсуждается поведение коэфф. активности Cu в твердом р-ре и в расплаве. Д. Белащенко

11182. **Взаимная растворимость никельарсенидных соединений NiSb и Ni_3Sn_2.** **Гладышевский Е. И., Черкашин Е. Е.**, Наук. зап. Львівськ. ун-ту, 1955, 34, 51—55

Применяя микроструктурный метод, фазовый рентгеноструктурный анализ и прецезионное измерение периодов идентичности, авторы исследовали систему NiSb—Ni_3Sn_2, характеризующуюся, в отличие от ранее исследованных ν-соединений, различным содержанием переходного металла и отсутствием непрерывных твердых р-ров между замещающимися металлами (Sb и Sn) в двойной системе. Сплавы получали из Ni, Sb и Sn и затем отжигали 40 час. при 600° с последующей закалкой в холодной воде. Установлено образование непрерывного ряда твердых р-ров с замещением всех атомов Sb атомами Sn и добавочным внедрением атомов Ni в структуру NiSb. А. Хейнман

11183. **Обменное разложение, комплексообразование и полиморфизм в адиагональной взаимной системе из хлоридов и сульфатов калия и кадмия.** **Бергман А. Г., Бакумская Е. Л.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 629—638.

Изучена взаимная система K, Cd||Cl, SO_4 (I). В исследованных двойных системах K_2Cl_2—K_2SO_4 и K_2SO_4—$CdSO_4$ обнаружено дополнительное превращение K_2SO_4 при 856°, природа которого не выяснена. В системе K_2Cl_2—$CdCl_2$ установлено превращение комплекса $4KCl\cdot CdCl_2$ при 392°. Диаграмма плавкости взаимной системы I состоит из восьми основных полей кристаллизации, сходящихся в шести нонвариантных точках. В полях K_2SO_4 и $K_2SO_4\cdot2CdSO_4$ различаются участки α-, β-, γ- и α-, β-модификаций. Комплексообразование в системе I подавляет р-цию обмена с небольшим условным тепловым эффектом. В соответствии с ранее сделанными выводами (Домбровская О. С., Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1941, 14, 106) взаимная система I отнесена к адиагональным полуобра-

тимым системам поясного типа. В отличие от системы K,Zn||Cl,SO_4 (РЖХим, 1954, 33878) в системе I не образуются внутренние гетеросоединения. Ю. Счесленок

11184. **Взаимодействие сульфата цинка с галогенидами таллия и цезия в расплавах. Лужная Н. П., Верещетина И. П.,** Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, 27, 285—295.

Методами плавкости, электропроводности и плотности исследованы системы Tl_2Cl_2—$ZnSO_4$ (I), Tl_2Br_2—$ZnSO_4$ (II) Tl_2J_2—$ZnSO_4$ (III) и Cs_2Br_2—$ZnSO_4$ (IV), являющиеся диагональными сечениями взаимных систем. Найдены соединения типа каинита, состава 1 : 1 (РЖХим, 1954, 30312). В системе I соединение $TlCl \cdot ZnSO_4$ плавится конгруэнтно при 440°, эвтектика при 280° и 39,52% $ZnSO_4$. В системах II и III найдены каиниты $TlBr \cdot ZnSO_4$ и $TlJ \cdot ZnSO_4$, плавящиеся с разложением соответственно при 438 и 480°. В системе IV найдено соединение $CsBr \cdot ZnSO_4$, плавящееся конгрунтно при 502°, эвтектика при 420° и 50% $ZnSO_4$. Рассчитаны мол. объемы и атомные конц-ии. На изотермах свойств вблизи состава каинитов обнаружены минимумы и изломы кривых, несколько смещенные от ординаты состава соединения. И. Верещетина

11185. **Структура костяного фарфора. II. Реакции в костяном фарфоре. Сен-Пьер** (Constitution of bone china. II. Reactions in bone china bodies. St. Pierre P. D. S.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 6, 217—222 (англ.)

Рентгенографически исследовались р-ции, протекающие при обжиге костяного фарфора. Дифференциальным термич. анализом обнаружено лишь выделение воды из каолина (580°) и экзотермич. изменения дегидратированного каолина при 980°. Вплоть до 1000° р-ции подобны протекающим при обжиге глиняных изделий. В присутствии остальных составных частей керамич. массы английского костяного фарфора костяная зола (гидроксил-апатит) диссоциирует при ~1000°, образуя β-$Ca_3(PO_4)_2$, H_2O и CaO; выше этой т-ры идут р-ции, характерные для костяного фарфора (образовани β-$Ca_3(PO_4)_2$ и анортита). При 1000—1370° происходит быстрое растворение кварца, который при достаточно долгом обжиге не обнаруживается уже при <1370°. Анортит вскоре после образования начинает растворяться в жидкой фазе, растворяясь полностью при 1322°. Рентгенографич. исследование подтверждает результаты изучения фазовых равновесий (часть I, РЖХим, 1956, 53894), указывая, что β-$Ca_3(PO_4)_2$ является первичной фазой, а анортит—вторичной. Заметные изменения, происходящие в смеси исходных в-в выше 1000° в течение 20 мин., указывают, что р-ции при обжиге идут достаточно быстро и что, следовательно, диаграмма фазовых равновесий может служить для интерпретации поведения костяного фарфора при повышенных т-рах. В. Соколов

11186. **О гексагидрате хлористоводородной кислоты. Вюйар** (Sur l'hexahydrate de l'acide chlorhydrique. Vuillard Guy), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 19, 1308—1311 (франц.)

Методом термич. анализа (РЖХим, 1956, 384) изучена система H_2O—HCl (I) в интервале 0—36 вес.% I. Установлено существование 2 эвтектик: —74,7±0,2° при 23 0 вес. % I и—73,0±0,2° при 26,5 вес. % I, между которыми находится ветвь кристаллизации конгруэнтно плавящегося гексагидрата I (т.пл. —70,0±0,2°). Р-ры с конц-ией, близкой к 25% I, сохраняются в течение нескольких дней при —80°, не кристаллизуясь, тогда как при —95° кристаллизация происходит очень быстро и сопровождается выделением тепла. Определена метастабильная эвтектика лед—тригидрат I: —87,5° при 24,8 вес. % I. Ю. Третьяков

11187. **Исправление к статье: «Изучение условий образования двойных сульфатов лантана и аммония из растворов». Уразов Г. Г., Тулинова В. Б., Плющев В. Е., Чуйкина Н. И.,** Докл. АН СССР, 1955, 105, № 5, 884.

К РЖХим, 1956, 50191.

11188. **Растворимость бромата серебра в водных растворах сахарозы. Кондзуми, Миямото** (蔗糖水溶液における臭素酸銀の溶解度. 小泉英, 宮本弘), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 1, 193—196 (япон.)

См. также РЖХим, 1956, 64462,

11189. **Эмпирические уравнения для расчета плотностей системы этиловый спирт — вода при различных температурах. Левина И. И., Панченков Г. М.,** Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 1, 132—133

Для расчета плотностей (d) водн. р-ров этилового спирта в интервале т-р 10—40° предложено ур-ние $d_t = a - bt - ct^2$. Константы a, b, c вычислены и табулированы для смесей состава 10—90 вес.% спирта (через 10%). Отклонение вычисленных значений d от экспериментa $\leqslant \pm 0{,}005\%$. Ю. Заверняев

11190. **Прохождение ультразвуков через двойные жидкие смеси. Кришнамуртхи** (Transmission of ultrasonics through binary liquid mixtures. Krishnamurthi M.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, A43, № 2, 106—112 (англ.)

Импульсным методом измерены коэфф. поглощения (ошибка ±5%) и скорости ультразвука (±1 *м/сек*) в смесях бензол-дихлорэтилен (I), этиловый спирт-олеиновая к-та (II), диоксан-этилметилкетон (III), бензиловый спирт этиловый спирт (IV), бензиловый спирт-изопропиловый спирт (V) различного процентного состава. Качественно объясняется быстрое уменьшение коэфф. поглощения α в I при добавке небольших кол-в дихлорэтилена, незначительное влияние небольших добавок этилового спирта в II на большую величину α, характерную для олеиновой к-ты, возникновение острого максимума на кривой α—состав в III, а также возникновение острых минимумов на аналогичных кривых в IV и V. Б. Кудрявцев

11191. **Состояние равновесия фаз системы вода — этиловый спирт. Ошмян Г. Л.,** Тр. Всес. н.-и. ин-т спирт. пром-сти, 1955, вып. 5, 91—105

Описан прибор для определения состава жидкой и паровой фаз в состоянии равновесия, свободный от ряда источников возможных погрешностей (образование флегмы, унос капелек жидкой фазы паром, перегрев свободных от жидкости стенок колбы, неправильный отбор проб и т. д.). Получены данные о составе фаз системы вода — этиловый спирт при т-рах кипения р-ров под атмосферным давлением, отличающиеся от данных Бергштрема только на отрезке кривой от 20 вес. % спирта и ниже. В этом интервале конц-ий полученные данные близки к вычисленным по ур-ниям Дюгема — Маргулеса $p_a = P_a \alpha \exp\{\alpha(1 - x)^3/3\}$, $p_b = P_b(1 - x)\exp\{\alpha x^2(3 - 2x)/6\}$, где p_a и p_b — парц. давления паров спирта и воды, P_a, P_b — давления паров чистых компонентов при тех же т-рах, $\alpha = 4{,}74$. В интервале 0,0—1,0% они располагаются между данными расчета и Бергштрема, причем зависимость между содержанием (вес. %) спирта в жидкой фазе (x) и в паре (y) имеет вид: для интервала 0,00—0,15% $y = 13x$, для интервала 0,15—1,00% $y = 13{,}45\,x - 2{,}70\,x^2$. Дан расчет кривой равновесия по ур-ниям Дюгема—Маргулеса и показано, что он дает весьма близкие к эксперим. данным значения для всех точек кривой по всей ее длине. В. Урбах

11192. **Растворимость 1-бутена в воде. Брукс, Мак-Кетта** (The solubility of 1-butene in water. Brooks W. B., McKetta John J.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 2, 143—144 (англ.)

Растворимость 1-бутена (I) (>99,0 мол. %) в воде при давл. 0,7 — 70 *ат* и т-рах от 38° до критической t° I (144°) исследована методом, описанным ранее (Culberson O. L. и др., Trans. AIME, Petr. Div., 1950, 189,1). Растворимость I в воде в ~4 раза выше растворимости *н*-бутана (II). Высказано предположение о возможности использования разницы в растворимостях в воде для разделения смесей I-II. С. Бык

11193. Вязкость, электропроводность, показатель преломления и плотность двойных жидких систем серной и фосфорной кислот со сложными эфирами и с лактонами. Панта, Тутунджич, Лилер, Косанович (Вискозитет, електричнa проводљивост, индекс преламања и густина бинарних система сумпорне и фосфорне киселине са естрима и лактонима. Панта С., Тутунџић, Лилер Милица, Косановић Ђура), Гласник Хем. друштва, 1955, 20, № 8, 481—495 (серб.; рез. англ.)

Исследованы вязкость, электропроводность, показатель преломления и плотность систем H_2SO_4 (I) с этилацетатом (II), этилбензоатом (III) и кумарином (IV) и H_3PO_4 (V) с II при 24 и 40°. На основании максимумов вязкости, контракций объема и положительных отклонений показателя преломления от аддитивности сделан вывод о наличии в этих смесях равновесных молекулярных соединений типа 1 : 1. Электропроводности систем с I имеют наибольшее значение при ~90 мол. % I (значения электропроводности исправлены на изменение вязкости η умножением на $\eta^{1/2}$). Все свойства жидких фаз указывают, что соединения в системах I—II и I—IV более устойчивы, чем в системе I—III. Соединение в системе V—II менее устойчиво, чем в системе I — II, вследствие меньшей кислотности V. Сравнение с результатами прежних исследований (РЖХим, 1955, 9204, 28486, 1956, 465, 50199) смесей уксусной и бензойной к-т с I и V показывает, что сложные эфиры являются более слабыми основаниями, чем соответствующие кислоты, вероятно, вследствие пространственного влияния спиртового остатка. В. Урбах

11194. Диффузия в идеальных двойных жидких смесях. Колдуэлл, Бабб (Diffusion in ideal binary liquid mixtures. Caldwell C. S., Babb A. L.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 1, 51—56 (англ.)

Определена концентрационная зависимость коэфф. взаимной диффузии D в системах C_6H_6—CCl_4, C_6H_5Cl—C_6H_5Br и $C_6H_5CH_3$—C_6H_5Cl при 10, ~27 и 40°. Эта зависимость почти линейна; отклонения, выступающие при более низкой т-ре, надо отнести за счет неидеальности систем, в частности, за счет образования комплексов (для системы C_6H_6—CCl_4 существование их было установлено ранее непосредственно при наблюдении зависимости т-ры плавления от состава). Найдено также, что $D\eta / T$ зависит линейно от молярной доли в-ва (η — коэфф. вязкости). На основании полученных данных вычислены энергии активации для диффузии E_D входящих в изученные системы в-в; они несколько больше, чем энергии активации для вязкости E_η (для всех в-в $E_D : E_\eta \approx 1{,}36$), в то время как теория Эйринга (Eyring H., J. Chem. Phys., 1936, 4, 283) исходит из $E_D = E_\eta$. Сравнение эксперим. данных с теорией Эйринга дает лишь качеств. согласие. Существующие полуэмпирич. ф-лы, выражающие D через η, описывают полученные данные с точностью до 10%. Если нет данных о η, можно пользоваться эмпирич. ф-лой $D_x = D_{x=0} + x(D_{x=1} - D_{x=0})$, где x—мол. доля. В. Урбах

11195. Кривая точек замерзания для двойных систем ε-капролактама с карбоновыми кислотами. Велден (Freezing-point curves for binary systems of ε-caprolactam with carboxylic acids. Velden P. F. van), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 1, 58—62 (англ.)

Получены кривые точек замерзания двойных смесей ε-капролактама с пальмитиновой, бензойной, адипиновой и пимелиновой к-тами в интервале 20—90° и определено положение особых точек на этих кривых. Найдены точки конгруэнтного плавления для смесей с бензойной и пимелиновой к-тами и инконгруэнтного плавления для смеси с пальмитиновой к-той (для адипиновой к-ты определенного вывода сделать нельзя); это указывает на образование молекулярных кристаллич. соединений, что связано со специфич. взаимодействием между одной капролактамамидной группой и одной карбоксильной группой. В. Урбах

11196. Спектрофотометрическое исследование комплексного соединения железа (Fe^{3+}) с диэтиловым эфиром β,γ-диоксибутан-α,δ-дикарбоновой кислоты (т. н. кетипиновым эфиром). Прыщевская (Spektrofotometryczne badanie związku zespolonego żelaza (Fe^{3+}) z dwuetylowym estrem kwasu β, γ-dwuoksobutano-α, δ-dwukarboksylowego (tzw. estrem ketypinowym). Pryszczewska Maria), Roczn. chem., 1955, 29, № 4, 975—984 (польск.; рез. англ., русс.)

Проведено оптич. исследование системы $FeCl_3$ — $(COCH_2COOC_2H_5)_2$ — разб. C_2H_5OH. Применен метод непрерывного изменения Джоба (Job P., Ann. Chim., 1928, 9, 113) и метод спектрофотометрич. титрования. Установлено, что образующееся в этой системе комплексное соединение красного цвета имеет ф-лу $Fe[KET]_3$ и обладает свойствами внутрикомплексного соединения. Система исследована в пределах конц-ий 0.001—0,010 *моль/л*. Оптич. плотность системы измерялась при длинах волн λ 440, 460, 480, 500, 540 и 560 *мμ*. Установлено, что увеличение конц-ии не вызывает изменения координационного числа. Проведено критич. рассмотрение метода непрерывного изменения Джоба. Показано, что применяемая в этом методе система расшифровки эксперим. материала может привести к ошибочным заключениям. дан более правильный способ истолкования результатов. С. Бык

11197. Криоскопия систем: хлористый алюминий — ацетамид—нитробензол и хлористый алюминий—мочевина—нитробензол. Рабинович Б. Я., Пономаренко А. Г., Изв. Киевского политехн. ин-та, 1956, 17, 191—196

Определена температурная депрессия (Δt) 0,1 и 0,2 *Мл* р-ров $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$, содержащих CH_3CONH_2 или $CO(NH_2)_2$ в интервале конц-ий 0—1,2 моля амидов на 1 моль $AlCl_3$. Показано, что при увеличении конц-ии CH_3CONH_2 или $CO(NH_2)_2$ в нитробензольном р-ре $AlCl_3$ от 0 до 0,8—0,9 моля на 1 моль $AlCl_3$ Δt остается практически постоянной (~0,5°). Дальнейшее увеличение конц-ии снижает Δt. На основании анализа кривой Δt — состав сделан вывод о существовании комплексных соединений $AlCl_3$ с $CO(NH_2)_2$ и CH_3CONH_2 в молярном соотношении 1 : 1. Уменьшение Δt в области больших конц-ий амида связано с ассоциацией мономерных молекул комплекса. Степень ассоциации для 0,1—0,2 *Мл* р-ров комплексов равна ~1,2—1,3. С. Бык

11198. Взаимная растворимость в тройных жидких системах. II. Система вода—изопропиловый спирт—хлороформ и вода—изопропиловый спирт—четыреххлористый углерод. Измайлов Н. А., Франке А. К., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 2, 263—271

Определение растворимости тройных жидких систем вода (I) — изопропиловый спирт (II)—хлороформ (III) и I—II—четыреххлористый углерод (IV) производилось методом изотермич. титрования при 25°. Состав сопряженных фаз определялся по их пока-

зателю преломления. Для определения крит. точки смешиваемости применялся несколько измененный метод В. Ф. Алексеева. Подробно методика исследования изложена авторами в сообщении I (РЖХим, 1956, 46364). Получены бинодальные кривые с крит. точкой смешиваемости при 47,8 вес.% I, 39,8 вес. % II и 12,4 вес.% III для системы I—II—III и при 39,6 вес. % I, 43,2 вес. % II и 17,2 вес. % IV для системы I—II—IV. Обе системы солютропны, в них происходит обращение избирательности фаз по отношению к спирту при 14,5 вес. % II в системе I—II—III и при 29,5 вес. % II в системе I—II—IV. К. Година

11199 Д. **Изучение термодинамики некоторых реакций соединений тория при высоких температурах.** Ивановский Л. Е. Автореф. дисс. канд. хим. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1956

11200 Д. **К вопросу о малых взаимодействиях в системе уксусная кислота — этиловый спирт.** **Друтман З. С.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Черновицк. ун-т, Черновцы, 1956

11201 Д. **Изучение электропроводности и вязкости систем, образованных нитратами аммония и лития с водой и ацетамидом.** **Губская Г. Ф.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т общ. и неорган. хим. АН СССР, М., 1956

11202 Д. **Диффузия. Рост кристалла и испарение.** Левин ((Diffusion: crystal growth and evaporation. Levine Melvin Mordecai. Doct. diss., Univ. Virginia, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1874 (англ.)

11203 Д. **Термодинамические изменения при образовании внутренних комплексов между некоторыми двухвалентными металлическими ионами и нитрилотриуксусной кислотой.** **Хьюз** (The thermodynamic changes in the chelation of some divalent metal ions by nitrilotriacetic acid. Hughes Vincent Leo. Doct. diss., Clark Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2029—2030 (англ.)

1204 Д. **Теплоемкость при низких температурах и близкие свойства калия и Na_2K.** **Крир** (Low temperature heat capacity and related properties of potassium and Na_2K. Krier Corol Alnoth. Doct. diss., Univ. Pittsburgh, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 721 (англ.)

11205 Д. **Изучение термодинамики пентаэритрита и его галоидопроизводных при низких температурах.** **Пейн** (Low temperature thermodynamic studies on pentaerythritol and its halide derivatives. Pyane Donald Hughel. Doct. diss., Univ. Michigan, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 723 (англ.)

11206 Д. **Равновесие жидкость — пар системы BrF_5—BrF_3.** **Лонг** (Liquid-vapor equilibria of the system bromine pentafluoride-bromine trifluoride. Long Ray Derward. Doct. diss., Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1581 (англ.)

11207 Д. **О термодинамической характеристике изомерных гексахлорциклогексанов.** **Фойгт** (Beiträge zur thermodynamischen Charakterisierung der isomeren Hexachlorcyclohexane. Voigt Joachim. Diss. T. H., F. f. Math. u. Naturwiss. Dresden, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 21, 1543 (нем.)

11208 Д. **О системах V—Si, Nb—Si, Ta—Si и о псевдобинарных системах $NbSi_2$—VSi_2, $MoSi_2$—VSi_2, V_5Si_3(C)—Nb_5Si_3(C) и V_5Si_3(C) — Zr_5Si_3(C).** **Шмид** (Beiträge zu den Systemen Vanadium—Silizium, Niob — Silizium, Tantal—Silizium, und den pseudobinären Systemen $NbSi_2$—VSi_2, $MoSi_2$—VSi_2, V_5Si_3 (C)—Nb_5Si_3 (C) und V_5Si_3(C)—Zr_5Si_3(C). Schmid Hans. Diss. Techn. Hochsch. Graz., 1955, Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1956, № 1, 8 (нем.)

11209 Д. **Полная термодинамическая работа из *p—v—t*-данных, в частности применительно к третичному бутиловому спирту.** **Крон** (The development of a thermodynamic network from *p-v—t* data with specific application to teritiary butyl alcohol. Krone Lester Herman, Jr. Doct. diss., Univ. Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 133 (англ.)

См. также: Фазовые переходы 10928, 10941, 10989, 10997, 11029, 11043, 11044, 11068, 11432. Термохимия 10843. Термодинамика: кристаллов 10917, 10984, 10986, 10996; газов 11076. Равновесия 11223, 11394, 11444, 11467. Физ-хим. анализ систем: металлич. 10926, 10927, 14095; неорганич. 10981, 11038, 11336, 11360; органич. 10856, 11333, 11445, 11447. Приборы и методы 12263—12266. Др. вопр. 10839—10841, 10907, 10988, 11334, 11393, 11428, 11446, 11896, 11899, 11900, 11962, 11963, 14097, 14132, 14171, 14182, 14187, 14188, 14205

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

11210. **Броуновское движение в силовом поле и диффузионная теория химических реакций.** **Бринкман** (Brownian motion in a field of force and the diffusion theory of chemical reactions. Brinkman H. C.), Physica, 1956, 22, № 1, 29—34 (англ.)

Исследуется решение стохастического ур-ния Крамерса (Kramers H. A., Physica, 1940, 7, 284) с фазовой плотностью, описывающее движение частицы массы в поле, подверженной беспорядочным толчкам. Е. Никитин

11211. **Метод изучения реакций диспропорционирования типа $nA=mB+(n-m)C$ в газовой фазе.** **Серси** (A method for studying gaseous disproportionation reactions of the type $nA=mB+(n-m)C$. Searcy Alan W.) J. Chem. Phys., 1953, 21, № 12, 2244 (англ.)

Обычный метод изучения газофазных р-ций диспропорционирования, состоящий в измерении плотности пара при известном общем давлении, неприменим к р-циям типа $nA=mB+(n-m)C$, так как в этом случае плотность пара не зависит от степени диспропорционирования. Данные по кнудсеновскому истечению или по потере в весе при испарении с поверхности образца в сочетании с независимым измерением общего давления позволяют рассчитывать степень диспропорционирования в р-циях указанного типа. Приводятся ф-лы для расчета парц. давлений компонент *A*, *B* и *C*. В. Веденеев

11212. **О кинетике химических р-ций.** **Абель** (Notiz zur chemischen Reaktionskinetik (Kurze Mitteillung). Abel E.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 5, 669 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 42594.

11213. **Инициирующая стадия в термической реакции водорода с кислородом.** **Патрик, Робб** (The initiation step in the thermal hydrogen + oxygen reaction. Patrick C. R., Robb J. C), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 12, 1697—1703 (англ.)

Проведено сравнительное изучение термич. и фотосенсибилизированной Hg р-ции 51% H_2 + 49% O_2 при 500—600° в сосудах с поверхностью, обработанной KCl. Скорость фотосенсибилизированной р-ции, измеренная по падению давления в системе, постоянна в отличие от скорости термич. р-ции, при которой наблюдается заметное самоторможение р-ции, уменьшающее-

ся с повышением т-ры. Авторы считают, что инициирующей стадией р-ции является распад на радикалы молекул H_2O_2, образующихся на поверхности сосуда и что самоторможение р-ции обусловлено образованием воды, адсорбирующейся на поверхности. Сокращение активных центров поверхности приводит к уменьшению кол-ва образующихся молекул H_2O_2. З. Майзус

11214. К вопросу о влиянии метана и паров воды на реакцию водорода с кислородом. Леви (Note on the interaction of methane and water vapor in the hydrogen-oxygen reaction. Levy Arthur), J. Chem. Phys., 1953, 21, № 12, 2132—2133 (англ.)

Второй предел цепного самовоспламенения смеси H_2-O_2 снижается при добавках CH_4 и H_2O, причем оба в-ва действуют одинаково при увеличении конц-ии в смеси до некоторой величины, при которой в случае CH_4 наблюдается резкое снижение предела до нуля, а в случае H_2O предел продолжает плавно уменьшаться при дальнейшем увеличении конц-ии H_2O. Добавки CH_4 (аналогично добавкам H_2O) ускоряют медленную р-цию смеси H_2-O_2 при 560° и давл. 420 *мм* рт. ст. Одинаковое действие CH_4 и H_2O во взрывной и медленной р-циях указывает, по мнению авторов, на одинаковый механизм воздействия этих в-в на р-цию H_2+O_2. Э. Блюмберг

11215. Пиролиз диметилртути. Часть 1. Энергия диссоциации связи ртуть—углерод. Лори, Лонг (The pyrolysis of mercury dimethyl. Part 1. The dissociation energies of the mercury-carbon bonds. Laurie Catherine M., Long L. H.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 5, 665—672 (англ.)

Термический распад $Hg(CH_3)_2$ исследовался в запаянных сосудах при 294—333° и давл. 70—80 *мм* рт. ст. Процент разложения определялся по давлению оставшейся $Hg(CH_3)_2$. Продуктами р-ции являются CH_4, небольшие кол-ва C_2H_4 и C_2H_6, Hg и метиленовый полимер. Изменение отношения поверхности реакционного сосуда к объему в 5 раз меняет скорость распада на 10%. Р-ция следует 1-му порядку. Авторы считают, что полученная величина энергии активации (51,3 *ккал/моль*) соответствует энергии диссоциации 1-й связи Hg—C в $Hg(CH_3)_2$. Исходя из теплоты р-ции $Hg(CH_3)_2 \to Hg + 2CH_3$, рассчитана энергия 2-й связи Hg—C, равная 5,5±3 *ккал*. А. Шилов.

11216. Кинетика и механизм распада углеводородов. III. Кинетика и механизм термического распада дивинила при низких температурах. А. Д. Степухович и Г. И. Кац. IV. Кинетика и механизм распада изобутана в присутствии изобутилена и пропилена как замедлителей. А. Д. Степухович и Г. П. Воробьева. V. Кинетика термического распада газообразных парафинов в присутствии добавок дивинила. А. Д. Степухович и Л. В. Деревенских. VI. Кинетика термического распада газообразных парафинов в присутствии ацетилена. Степухович А. Д., Стальмахова Л. С., Еремин В. В. VII. Кинетика и механизм распада газообразных алканов в присутствии аллена. Степухович А. Д., Деревенских Л. В., Журнал физ. химии, 1954, 28, № 7, 1174—1185; № 8, 1361—1370; № 10, 1720—1724; № 11, 1878—1881; 1955, 29, № 12, 2129—2132

III. Рассчитанная по ур-нию р-ций первого порядка константа скорости распада дивинила при 570—620° и давл. 2—30 *мм* рт. ст. изменяется линейно в зависимости от $1/p_0$ (p_0 — начальное давление). Вычислены средняя продолжительность жизни молекулы дивинила в активированном состоянии $5 \cdot 10^{-8}$ сек., число кинетически активных степеней свободы 20 и энергия диссоциации дивинила $E = 79{,}4 \pm 1{,}9$ *ккал/моль*. Распад дивинила подчиняется ур-нию Динцесса—Фроста и толкуется как цепная р-ция, самотормозящаяся продуктами распада. Добавки дивинила ускоряют распад C_2H_6 при 620°. В ускоряющем действии дивинила наступает предел при 12%. А. Степухович

IV. Методом тормозящих добавок (РЖХим, 1953, 8215) изучался термич. распад изобутана при давл. 10 *мм* рт. ст. и т-рах 548 и 573°. Добавка 0,5% резко замедляет распад, при увеличении добавки от 1 до 7% эффективность ее действия снижается, и при 7—10% наблюдается насыщение (константа скорости первого порядка становится постоянной). При одинаковых условиях торможение изобутиленом более эффективно, чем пропиленом. Опытные данные по тормозящему действию добавок описываются ур-нием: $1/W - W_0 = A + BC$ (1), где W—скорость р-ции, W_0 — остаточная скорость, A и B—постоянные, C (доб)—конц-ия добавки, что доказывает цепной характер распада. Первичным актом является распад молекулы изобутана по C—C связи. Тормозящее действие олефинов объясняется отрывом атома H активным радикалом от молекулы добавки с образованием неактивных непредельных радикалов. Из ур-ния (1) рассчитаны константы скоростей р-ции обрыва цепей на стенке и на молекулах замедлителя. Энергии активации р-ций торможения изобутиленом и пропиленом равны соответственно 5,6 и 8,5 *ккал/моль*, р-ции обрыва на стенке 14,7 *ккал/моль* В. Пикаева

V. Изучена кинетика термич. распада пропана, бутана и изобутана в присутствии дивинила при начальном давлении распадающихся углеводородов ~10 *мм* рт. ст. и т-рах 510—593°. Добавки дивинила, который является продуктом крекинга углеводородов, не тормозят распада этих углеводородов. Отсутствие тормозящего действия дивинила связывается с бо́льшей прочностью связи C—H в группах CH_2 при углероде, несущем двойную связь, по сравнению с прочностью связи C—H в метильных группах пропилена или изобутилена. Г. Сергеев

VI. Изучена кинетика термич. распада пропана и бутанов в присутствии 1—20% C_2H_2 при давлении распадающихся углеводородов ~ 10 *мм* и т-рах 500—600°. Добавки C_2H_2 не тормозят скорости распада. Повышение значения константы скорости распада пропана при давлениях, меньших 10 *мм*, в присутствии C_2H_2 объясняется тем, что C_2H_2 затрудняет диффузию активных центров к стенкам. Термич. расчеты показали возможность р-ции между атомарным водородом и C_2H_2 с образованием устойчивого в условиях крекинга и высокореакционноспособного радикала винила. Н. Сурмели

VII. Добавки аллена тормозят крекинг C_3H_8 и *изо*-C_4H_{10}, но не влияют на распад C_4H_{10}. Механизм торможения сводится к р-ции присоединения атомов H к молекуле аллена с образованием малоактивных аллильных радикалов. Отсутствие торможения в случае C_4H_{10} объясняется тем, что рост последнего происходит в основном с образованием радикала CH_3. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 393. А. Степухович

11217. Пиролиз формальдегида. Клейн, Шир, Шейн (The pyrolysis of formaldehyde. Klein Ralph, Scheer Milton D., Schoen Louis J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 50—52 (англ.)

Исследовалось разложение CH_2O и смесей $CH_2O + CD_2O$ и $CH_2O + D_2$ при 547°. Кинетика р-ции не зависит от отношения поверхности реакционного сосуда к его объему, но чувствительна к обработке поверхности. Продуктами р-ции являются H_2, CO, CH_3OH. Принимается, что $P_{CH_3OH} = P_{CO} - P_{H_2}$. Кинетика р-ции следует 2-му порядку. Увеличение давления ΔP несколько меньше, чем P_{H_2}, что авторы связывают с на-

личием р-ции конденсации. При пиролизе смеси CH_2O+ $+CD_2O$ (1 : 1) образуется значительное кол-во HD. Найдено $P^2_{HD}/P_{H_2}\cdot P_{D_2}=3{,}6$. Разложение смеси CH_2O+D_2 идет с образованием HD. Предлагается цепной механизм разложения CH_2O: $CH_2O + CH_2O \rightarrow H\dot{C}O + H\cdot + CO$; $\cdot HCO \rightarrow \cdot H + CO$; $\cdot H + H_2CO \rightarrow H_2 + \cdot HCO$ (1); $HCO \rightarrow$ продукты. Рассчитан верхний предел энергии активации р-ции (1), равный 5,7 *ккал/моль*. Ф. Дьячковский

11218. Термический распад эфиров азотистой кислоты. Леви (Thermal decomposition of simple nitrite esters. Levy Joseph B.). Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 4, 762—765 (англ.)

В развитие работ по распаду азотных эфиров низших спиртов исследовался термич. распад нитритов: *трет*-бутил-(I), изопропил-(II), *н*-пропил-(III) в стеклянной колбе, погруженной на определенный промежуток времени в соляную баню, с определением состава продуктов по инфракрасному спектру. Колич. анализ проведен только с I, в продуктах распада которого обнаружены ацетон, цианистый водород и при добавке воздуха, дополнительно, окись азота и *трет*-бутиловый спирт. Добавка NO к I, резко замедляет распад и приводит к образованию нитрометана вместо HCN. Для распада II и III приведен качеств. состав продуктов. Кинетика распада трех нитритов рассматривается на основе схемы, предполагающей образование радикалов, напр., для I: *трет*-$C_4H_9ONO \rightleftarrows$ *трет*-$C_4H_9O + NO$; *трет*-$C_4H_9O \rightarrow$ $\rightarrow (CH_3)_2CO + CH_3$; и их уничтожение в р-ции с NO: $CH_3 + NO \rightarrow CH_3NO \rightarrow CH_2 = NOH \rightarrow HCN + H_2O$.

А. Соколик

11219. Индуцированное окисление окиси углерода. Дубовицкий Ф. И., Кузьмина М. Ф., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 4, 837—846.

Обнаружено, что в то время как 0,03 и 0,07%-ные р-ры PH_3 в смеси N_2+O_2 не воспламеняются при т-рах ниже 350°, те же кол-ва PH_3 в смеси $2CO + O_2$ воспламеняются уже при 150—200°. Определены области воспламенения для обеих смесей. Выгорание CO при вспышке смеси CO-O_2-PH_3 практически равно нулю, т. е. фактор индукции (I) при сопряженном окислении CO и PH_3 в этом случае не превышает нескольких единиц. При т-рах выше 400° смесь спустя некоторое время после первой вспышки загорается слабым пламенем и при доступе PH_3 путем его диффузии из соседних холодных частей объема горение продолжается в течение ~1 часа, причем выгорает до 50—60% исходной стехиометрич. смеси, и I достигает величины ~1000. Это медленное горение, так же как и воспламенение, наблюдается внутри определенной области, ограниченной верхним и нижним пределами. Полученные данные авторы объясняют на основе цепной теории, причем предполагают, что промежуточный продукт окисления PH_3 —H_3PO_2, обладает, аналогично NO_2, свойством отдавать атом O молекуле восстановителя, а затем вновь окисляться O_2. Таким образом, H_3PO_2 в присутствии CO поставляет активные центры O, ведущие основную цепь окисления: $O+PH_3 \rightarrow H_3PO$; $H_3PO+O_2 = H_3PO_2+$ $+ O$, что свидетельствует об увеличении вероятности разветвления цепей окисления PH_3 в присутствии CO.

Г. Королев

11220. Окисление метана атомами кислорода, образующимися при термическом распаде озона. Клейменов Н. А., Антонова И. Н., Маркевич А. М., Налбандян А. Б., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 4, 794—797

Образование перекиси при окислении CH_4 в струевых условиях (смесь $CH_4 : O_2 = 1 : 1$, скорость струи 400 *см³/мин*) в присутствии 1,45% O_3 становится заметным при той же т-ре (100—110°), при которой начинается распад O_3. На основании этого авторы считают, что инициирующее действие связано не с молекулой O_3, а с атомами O, являющимися продуктом распада O_3.

З. Майзус

11221. Влияние давления на образование промежуточных продуктов окисления пропана. Бадриян А. С., Фурман М. С., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 5, 861—863

Окисление C_3H_8 воздухом при давл. 5, 10 и 15 *атм* проводилось в реакторе из нержавеющей стали при 325, 350 и 375°. Повышение давления сверх атмсоферного благоприятствует образованию спиртов, причем кол-во образующегося CH_3OH превышает кол-во C_2H_5OH. С ростом давления выход спиртов увеличивается. На основе схемы окисления, предложенной ранее (Семенов Н.Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. А. Н. СССР, М., 1954), авторы полагают, что при высоком давлении преобладают бимолекулярные р-ции радикалов C_2H_5O и CH_3O с C_3H_8, приводящие к образованию спиртов.

З. Майзус

11222. Механизм реакции медленного окисления углеводородов при помощи тихого электрического разряда. Часть 2. Кинетика окисления циклогексана. Часть 3. Кинетика окисления циклогексана (2). Влияние на скорость реакции отношения поверхности стенки к объему реакционной трубки, общего давления, напряжения и силы тока разряда, концентрации циклогексана и кислорода. Часть 4. Исследование окисления циклогексана статическим методом (3). Влияние инертных примесей газов N_2, CO_2, CO, Ar. Часть 5. Кинетика окисления циклогексана в статических условиях. Действие активаторов и температуры. Часть 6. Вывод уравнения для скорости окисления циклогексана и определение средней длины цепи. Иноуэ (無聲放電による炭化水素の低温, 緩酸化反應機構について. 第 2 報. 靜止法によるシクロヘキサン酸化の速度論的解析. その 1. 方法の検討. 第 3 報. 靜止法に依るシクロヘキサン酸化の速度論的解析. その 2. 器壁, S/Vol 比, 壓力, 電壓, 電流, シクロヘキサン及び酸素濃度の影響. 第 4 報. 靜止法によるシクロヘキサン酸化の速度論的解析. その 3. 不活性混在ガス N_2, CO_2, CO, A 等の影響. 第 5 報. 靜止法によるシクロヘキサン酸化の速度論的解析. その 4. 所謂《緩慢燃焼反應》に對する促進劑添加及び反應温度の影響. 第 6 報. シクロヘキサンの酸化反應における速度式の導出と平均連鎖長の決定. 井上一英), 電氣化學, Дэнки кагаку. J. Elektrochem. Soc. Japan, 1955, 23, № 1, 18—24; № 2, 76—81; № 8, 403—409; № 9, 452—456; № 11, 574—578 (япон.; рез. англ.)

2. Поскольку упругость паров продуктов медленного окисления C_6H_{12} при низких т-рах посредством тихого электрич. разряда очень мала, скорость р-ции можно непосредственно определить, измеряя изменение общего давления в замкнутой реакционной системе. Получены следующие результаты. Первой ступенью р-ции является диссоциация молекул на атомы и радикалы. Затем начинается основная р-ция, при которой происходит быстрое падение давления, приблизительно пропорциональное времени. При малом содержании C_6H_{12} образуется O_3, который абсорбируется жидкими продуктами, находящимися на стенках сосуда. В конце р-ции происходит повышение общего давления, вызванное повышением т-ры реакционной системы и разложением продуктов на стенке.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 14, 9367, I. Nakagawa

3. Жидкие продукты медленного окисления C_6H_{12} посредством тихого электрич. разряда, покрывающие поверхность стенки разрядной трубки, не влияют на скорость р-ции. Скорость р-ции не зависит от отношения поверхности к объему. Изменение общего давления реакционной системы от 570 до 720 *мм* рт. ст. мало изменяет скорость р-ции, которая подчиняется ур-нию $-(dp/dt)_{макс}=K(V-V_0) = K'I\,[O_2] = K''\,[e][O_2](V_0-$

начальное напряжение разряда, I — сила тока разряда, $[e]$ — объемная конц-ия электронов в трубке). Хотя N_2 при конц-иях выше 7 об. % в реакционном газе непосредственно не влияет на скорость р-ции, при конц-ции ниже этого предела р-ция сопровождается взрывом. Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 14, 9367. M. Hayashi.

4. Статистическим методом исследовано окисление циклогексана в тихом электрич. разряде в присутствии N_2, CO_2, CO, Ar и смесей N_2 с указанными газами, а также определены электрич. характеристики р-ции. N_2, CO_2, CO в кол-ве >7 об. % оказывают замедляющее действие при переходе от медленного окисления к взрыву. Ar не влияет на скорость р-ции в указанной области, хотя снижает начально разрядное напряжение. При постоянном напряжении сила разрядного тока растет пропорционально конц-ии Ar. Скорость окисления зависит только от силы разрядного тока и конц-ии O_2. Авторы считают, что р-цию инициируют, главным образом, атомы O. Р. Милютинская

5. Обнаружено, что добавление 1—2 об. % HCHO, CH_3OH, C_2H_5OH, CH_3COCH_3, NO_2, NH_3, H_2O, H_2, HCl и HBr, которые обычно применяются в качестве активаторов при термич. окислении углеводородов, не оказывает заметного влияния на окисление циклогексана в тихом электроразряде в статич. условиях. По мнению автора, это указывает на отсутствие р-ции разрыва углеводородной цепи при окислении. Скорость окисления остается постоянной в таком интервале т-р (15—80°), в котором термически устойчива циклогексилгидроперекись. Этот результат согласуется с предположением, что диссоциация O_2 и O + O при столкновении O_2 с электроном в разряде является лимитирующей стадией р-рии окисления.

6. Обсуждено отличие окисления циклогексана (I) в тихом разряде от р-ции термич. окисления. Для скорости окисления I в тихом разряде выведено ур-ние: $d[I]/dt = 4nK'[O_2][e] = 4nK''I[O_2] = KI[O_2]$ (1), где $[e]$ — кон-ция электронов, n — средняя длина цепи, I — сила тока в разряде, K', K'' и K — коэффициенты пропорциональности. Ур-ние (1) согласуется с ранее опубликованными экспериментальными данными, причем $n \approx 4{,}8$. Часть I см. РЖХим, 1956, 64491. Г. Королев

11223. Надсерная и надмуравьиная кислоты. Равновесие и скорость образования. Монгер, Редлих (Peroxysulfuric acid and peroxyformic acid. Equilibrium and formation rate. Monger J. M., Redlich Otto), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 797—799 (англ.)

Кинетика и равновесие образования H_2SO_5 и надмуравьиной к-ты (I) при взаимодействии H_2O_2 соответственно с H_2SO_4 и HCOOH изучались путем определения H_2O_2 (перманганатометрически) и надкислоты (йодометрически) по ходу р-ции. Константа равновесия $[H_2SO_5][H_2O]/[H_2SO_4][H_2O_2]$ образования H_2SO_5 и константы скорости K_1 (в *л·моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$) при 25°, 1 *M* H_2O_2, 5 *M* H_2SO_4 равны 0,09 и $0{,}18 \cdot 10^{-6}$, при 12 *M* H_2SO_4 2,32 и $8{,}7 \cdot 10^{-3}$, для I при 25° 1 *M* H_2O_2 и 5 *M* HCOOH 0,57 и $0{,}23 \cdot 10^{-3}$, при 10 *M* HCOOH 0,79 и $0{,}48 \cdot 10^{-3}$. Добавки H_2SO_4 ускоряют образование I. Резкое влияние конц-ии H_2SO_4 на скорость образования I объясняется, по мнению авторов, тем, что реагируют только недиссоциированные молекулы к-ты.

Д. Кнорре

11224. Реакции изотопного обмена ионов нептуния в растворе. III. Влияние ионов хлора и нитрата на скорость обмена Np(5+)—Np(4+) Коэн, Салливан, Хайндман. IV. Влияние изменения диэлектрической постоянной на скорость обмена Np(5+) — Np(4+). Коэн, Салливан, Эймис, Хайндман (Isotopic exchange reactions of neptunium ions in solution. III. The effect of chloride and nitrate ions on the rate of the Np(V)—Np(VI) exchange. Cohen Donald, Sullivan J. C., Hindman J. C. IV. The effect of variation of dielectric constant on the rate of the Np(V)—Np(VI) exchange. Cohen Donald, Sullivan J. C., Amis E. S., Hindman J. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 4964—4968; 1956, **78**, № 8, 1543—1545 (англ.)

III. На кинетику изотопного обмена Np(5+)—Np(4+) в р-рах (РЖХим, 1955, 31247) не влияют нитраты (0—2,7 *M*), интенсивность радиоактивности (0,001—2, *рентген*) и непроводящие поверхности сосудов (стекло, тефлон.) Р-ция ускоряется металлическими золотом и платиной, хлоридами, ионами водорода и при повышении ионной силы р-ра. При высоких конц-иях нитратов р-ция несколько замедляется. Рассчитаны при 0° энергии (*ккал/моль*), энтропии (энтр. ед.) и свободные энергии (*ккал/моль*) активации р-ции обмена по схемам: NpO^+_2 —NpO^{2+}_2 (соответственно: 10,6,—12,6, 13,48), NpO^+_2 —NpO_2Cl^+ (15,4, 6,7, 13,02) и NpO_2^+ —NpO_2Cl_2 (15,3, 5,13,52), а также теплоты и энтропии образования NpO_2Cl^+ из NpO^{2+}_2 (—6,9,—21) и NpO_2Cl_2 из NpO_2Cl^+ (+3,5, +16) В присутствии хлоридов обмен Np(5+)—Np(6+) протекает путем атомного переноса Cl^- от хлоркомплексов нептунила к NpO_2^+.

IV. Скорость изотопного обмена Np(5+)—Np(4+) в 0,1 *M* перхлоратных водно-гликолевых и водно-сахарозных р-рах при т-рах $\sim 0°$ не зависит от диэлектрич. постоянной р-ров в пределах 67,7—88,3. Результаты указывают на возможное протекание р-ции путем атомного перехода и не согласуются с ур-нием механизма туннельного перехода электрона (РЖХим, 1955, 31248). Часть II см. РЖХим, 1955, 51491. Б. Каплан

11225. Механизм реакций замещения в комплексных ионах. VIII. Гидролиз *цис*- и *транс*-хлорогидроксо-*бис*-(этилендиамин)-кобальти-комплексов. Пирсон, Микер, Басоло. IX. Влияние индуктивных эффектов на скорости кислого и основного гидролиза комплексов кобальта (3+). Басоло, Бергман, Микер, Пирсон (Mechanism of substitution reactions of complex ions. VIII. Hydrolysis of *cis*- and *trans*-chlorohydroxo-*bis*-(ethylenediamine)-cobalt (III) complexes. Pearson Ralph G., Meeker Robert E., Basolo Fred. IX. Contribution of inductive effects to the rates of acid and base hydrolysis of cobalt (III) complexes. Basolo Fred, Bergmann John G., Meeker Robert E., Pearson Ralph G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2673—2676; 2676—2678 (англ.)

VIII. Кинетика гидролиза комплексных ионов $[Coen_2ClOH]^+$ (I) и [Co (пропилендиамин)$_2$ ClOH]$^+$ (II) изучалась при 25° путем потенциометрич. определения $[Cl^-]$ по ходу р-ции. Исходным в-вом служили соответствующие ионы $[CoX_2Cl_2]^+$, на р-ры которых действовали 1 *экв* NaOH, в результате чего в р-ре образовывалась смесь $[CoX_2(OH)_2]^+$, непрореагировавшего $[CoX_2Cl_2]^+$ и *цис*- и *транс*-$[CoX_2ClOH]^+$. Константы скорости гидролиза *k* последних трех ионов находились из кинетич. данных по ф-лам кинетики параллельных р-ций. Величины *k* 10^3 сек.$^{-1}$ равны для *цис*- и *транс*-изомеров I 8, и 1,45, для *транс*-изомера II 1,3. Эти величины в 20—50 раз больше, чем для соответствующих $[CoX_2Cl_2]^+$. Гидролиз *цис*-I параллельно изучен в системе, полученной действием 1 *экв* NaOH на р-р *цис*-$[Coen_2ClH_2O]$, где примесь *транс*-I незначительна. В этих опытах получено $k \cdot 10^3 = 10$.

IX. Определены скорости гидролиза некоторых комплексов Co(3+), содержащих пиридин и его производные. Скорость кислотного гидролиза комплексов $[Coen_2C_5H_4NXCl]^{2+}$ (III) при 50° в 0,0025 *M* $HClO_4$ и гидролиза комплексов *транс*-$[Co(C_5H_4NX)_4Cl_2]^+$ (IV)

при 25° и pH 1—2 и 9 находились путем потенциометрич. определения $[Cl^-]$ по ходу р-ции. Скорость основного гидролиза III измерялась струевым методом для изучения быстрых р-ций. Константы скорости κ 10^5 в $сек^{-1}$ для кислого и κ 10^{-3} для основного гидролиза III равны: для X — H 1,1 и 1,6; β - CH_3 1,3 и 1,3; γ-CH_3 1,4 и 1,3; γ - OCH_3 1,5 и 1,2. Константы растут в случае кислотного и падают в случае основного гидролиза с ростом основности. Для гидролиза комплексов IV κ 10^6 $сек^{-1}$ равны для X — H 2,2, β-CH_3 25, γ-CH_3 15. В случае гидролиза III, по мнению авторов, изменения κ связаны с изменением индуктивного эффекта, в случае гидролиза IV, как показывает рассмотрение пространственных моделей молекул, влияют также пространственные затруднения, что приводит к меньшей скорости гидролиза для γ-CH_3, чем для β-CH_3-пиридина. Часть VII см. РЖХим, 1957, 7528. Д. Кнорре

11226. **Реакция 2,4-диметилфенола с формальдегидом. II. Об отношении констант скорости реакции при основном катализе. Манака** (2,4-ジメチル-フエノールとホルムアルテヒドとの反應.第2報. 鹽基性觸媒における速度定數比について. 間中和夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 8, 907—910 (япон.)

Исследована р-ция между 2,4 $(CH_3)_2C_6H_3OH$ и HCHO при 35—75°, в присутствии NaOH. Отношение констант скорости метилирования и метилолирования равно 2, энергия активации метилолирования равна *17 ккал/моль*. Часть I см. РЖХим, 1956, 35353.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 13, 9327. Т. К.

11227. **Окислительное действие 5-валентного ванадия на некоторые кислородсодержащие производные жирного ряда. Моретт, Годфруа** (L'action oxydante du vanadium pentavalent sur quelques fonctions oxygénées de la série acyclique. Morette André, Gaudefroy Ghislain), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 7—8, 956—964 (франц.)

См. РЖХим, 1954, 48008.

11228. **Изучение кинетики и химизма окисления углеводородов в жидкой фазе (Совещание в Москве). Обухова Л. К.**, Вестн. АН СССР, 1956, № 9, 103—105

11229. **Кинетические особенности окисления *н*-декана после прохождения начальной макроскопической стадии превращения катализатора. Вартанян Л. С., Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Эмануэль Н. М.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 3, 665—675 (рез. англ.)

Стеарат Co и лаурат Mn, катализирующие окисление *н*-декана при 140°, претерпевают в ходе р-ции цикл валентных превращений, заканчивающийся выпадением катализатора в осадок (РЖХим, 1955, 36911; 1956, 35357). Удаление осадка катализатора (ОК) не сказывается на кинетике накопления спиртов, карбонильных соединений, к-т и эфиров. Конц-ия перекиси после удаления ОК возрастает до величины, характерной для некатализированного окисления. Расчетным путем показано, что полученные результаты не могут быть объяснены в рамках общепринятой цепной схемы окисления углеводородов, так как в предположении этой схемы скорость накопления конечных продуктов окисления после удаления ОК должна уменьшаться, а кинетич. кривые сблизиться с кривыми некатализированного окисления. Авторы считают, что в ходе начальной макроскопич. стадии превращения катализатора образуются несодержащие металл промежуточные соединения, обеспечивающие протекание процесса со скоростью, характерной для катализированного окисления и после удаления ОК. З. Майзус

11230. **О последовательности образования продуктов окисления *н*-декана. Вартанян Л. С., Майзус З. К., Эмануэль Н. М.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 4, 862—870

С целью установления последовательности образования продуктов окисления *н*-декана применен кинетич. прием удаления из реагирующей смеси (в некоторый момент р-ции) промежуточного продукта окисления — гидроперекиси (I). Изучение последующей кинетики накопления конечных продуктов р-ции показывает, что удаление перекисей больше всего сказывается на кинетике образования спиртов, в меньшей степени— на кинетике карбонильных соединений и практически не сказывается на кинетике накопления к-т. Продуктами распада I, образующейся при окислении *н*-декана, являются спирты и карбонильные соединения. К-ты непосредственно при распаде I не образуются. Полученные результаты свидетельствуют о следующей последовательности в образовании продуктов

$$I \begin{cases} \nearrow \text{спирты} \\ \searrow \text{кетоны} \end{cases} \rightarrow \text{к-ты}$$

Математич. анализ формы кинетич. кривых накопления продуктов окисления после удаления перекисей при наличии такой последовательности приводит к результатам, совпадающим с эксперим. данными. З. Майзус

11231. **Кинетическая характеристика гидроперекисей как промежуточных продуктов реакции окисления *н*-декана. Вартанян Л. С., Майзус З. К., Эмануэль Н. М.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 4, 856—861

Распад гидроперекиси, образующейся при окислении *н*-декана (I) при 120—140° изучался в среде I, окисленного до разной глубины. Р-ция следует 1-му порядку, причем значения константы скорости уменьшаются с увеличением глубины окисления I. Энергия активации распада гидроперекиси при постоянной глубине окисления равна 24 *ккал/моль*. Сопоставлением суммарной кинетич. кривой скорости образования конечных продуктов р-ции (спиртов, карбонильных соединений, кислот и эфиров) с кинетич. кривой скорости распада гидроперекиси показано, что основная часть конечных продуктов окисления (~80%) образуется в результате распада промежуточной гидроперекиси. З. Майзус

11232. **Влияние атома галоида на реакционную способность другого атома галоида в той же молекуле. Тюйе, Додель** (Influence d'un atome d'halogène sur la réactivité d'un autre halogène de la même molécule. Thuillier Germaine, m-me, Daudel Pascaline m-me), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 2, 147—148 (франц.)

Предэкспоненциальные множители *A* и энергии активации *E* изотопного обмена J в C_3H_7J и $J(CH_2)_3J$ с NaJ в ацетонитриле, найденные путем определения изменения активности минер. и органич. J по ходу р-ции при 20—50°, равны $\lg A = 11{,}22$ и 12,02, $E = 18{,}7$ и 19 *ккал/моль*, т. е. на реакционную способность атома галоида не оказывает существенного влияния введение в γ-положение второго атома галоида. Д. Кнорре

11233. **Кинетика и механизм катализированного кислотами гидролиза замещенных окисей этилена. Притчард, Лонг** (Kinetics and mechanism of the acid-catalyzed hydrolysis of substituted ethylene oxides. Pritchard J. G., Long F. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2667—2670 (англ.)

Измерены скорости гидролиза ряда эпоксидов в водн. р-рах $HClO_4$. Р-ция во всех случаях 1-го порядка и $\lg\kappa$ (κ — мономолекулярная константа скорости) линейно зависит от функции кислотности H_0 (но не

конц-ии H^+). Значение 10^5 *к* сек$^{-1}$ при $H_0 = 0$ и углового коэфф. наклона прямой lg *к* как функции H_0 равны: для эпибромгидрина 3,8, 0,86; для эпихлоргидрина 4,8, 0,87; для β-метилэпихлоргидрина 11,5, 0,89; для эпигидринового спирта 26,6, 0,89; для β-метилэпигидринового спирта 75, 0,89; для окиси этилена 63, 1,06; для окиси пропилена 350, 1,06; для *транс*-2,3-эпоксибутана 770, 1,01; для *цис*-2,3-эпоксибутана 1480, 0,95; для окиси изобутилена 33 000, 0,98. Значение ρ*-функции Тафта (Taft R. W., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3120; РЖХим, 1956, 412) — 1,95 указывает, что р-ции благоприятствуют заместители, оттягивающие электроны. По мнению авторов, процесс идет путем быстрого обратимого присоединения H^+ к эпоксидному атому O с последующим медленным разрывом одной связи CO с образованием иона карбония типа $R_1R_2C^+ - CH_2OH$. Д. Кнорре

11234. Гибридизация и реакционная способность. I. Введение в серию статей. Щелочной гидролиз метилакрилата и метилпропиолата. Фиренс, Жамине, Крёйс. II. Водный гидролиз бромидов *н*-пропила, аллила и пропаргила. Фиренс, Крёйс (Hybridation et réactivité, I. Introduction à une série d'articles. Hydrolyse alcaline de l'acrylate et du propiolate de méthyle. Fierens P. J. C., Jaminet J., Kruys P. II. Hydrolyse, par l'eau des bromures de propyle normal, d'allyle et propargyle. Fierens P. J. C., Kruys P.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, 64, № 9-10, 535—541; 542—549 (франц.; рез. англ.)

I. Щелочный гидролиз метилакрилата (I) и метилпропиолата (II) в среде водн. ацетона (30% H_2O) изучался с целью выяснения различия влияния двойной и тройной связи на скорость гидролиза. Изменение кон-ции щелочи в ходе р-ции определялось ацидиметрически. Очень большая скорость гидролиза II уже при —12° не позволила измерить кинетику этой р-ции. Гидролиз I изучался в интервале от —96° до +1535°. Для параметров ур-ния Аррениуса бимолекулярной константы скорости гидролиза I получены значения: $E = 12{,}9$ *ккал/моль*; lg $PZ = 8{,}27$.

II. Гидролиз бромистого *н*-пропила (III), бромистого аллила (IV), бромистого пропаргила (V) изучался в среде воды и водн. диоксана (59,1% H_2O). Кинетика р-ции измерялась по увеличению конц. HBr, определяемому кондуктометрически. Получены следующие значения *E* (*ккал/моль*, первая цифра) и lg*PZ* (*PZ* в сек$^{-1}$, вторая цифра): в случае водн. р-ров для III 24,4; 11,4; для IV 22,61; 11,8; для V 25,0; 11,54; в случае воднодиоксановых р-ров для III 21,48; 8,75; для IV 19,35; 8,76; для V 20,7; 8,24. А. Шилов

11235. Изотопный обмен и структура $Ca_3(PO_4)_2$. Говартс (Cambios isotopicos y estructura del fosfato tricalcico. Govaerts J.) An. Real soc española fís. y quím, 1954, **B 50**, № 3, 259—274 (исп.; рез. франц.)

С помощью Ca^{45} и P^{32} исследован изотопный обмен в гетерог. системах (жидкая фаза—твердая): $Ca_3(PO_4)_2$—$CaCl_2$ и $Ca(PO_4)_2$ — $Na_2H(PO_4)$. В обсуждении результатов изотопный обмен в этих системах рассматривается как сложный процесс, включающий растворение, рекристаллизацию, диффузию и обмен атомами на поверхности микрокристаллов. Из резюме автора.

11236. Катализ бромистым йодом реакции бромирования мезитилена. Блейк, Кифер (The iodine bromide catalyzed reaction of bromine with mesitylene in carbon tetrachloride solution. Blake John H., Keefer R. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3707—3709 (англ.)

Изучалась р-ция между Br_2 и $C_6H_3(CH_3)_3$ (I) в CCl_4, катализированная JBr при 14—36°. Конц-ия Br_2 определялась йодометрически и спектрофотометрически. Найдено, что бромируется бензольное кольцо (I). Замечен автокаталитич. эффект при [JBr] $< 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ *M*. Р-ция следует 1-му порядку по Br_2 и 2-му по JBr. При конц-ии I от 0,02 до 0,7 *M* наблюдается 1-й порядок по I, при более высоких кон-циях I порядок р-ции по I падает. Общая энергия активации близка к 0. Авторы предполагают, что имеют место следующие стадии: $AH + Br_2 \rightleftarrows AH \cdot Br_2$, $AH + JBr \rightleftarrows AH \cdot JBr$; $AHBr_2 + mJBr \rightarrow ABr + HBr + mJBr$, где AH = I. Расчет по этой схеме с учетом кинетич. данных указывает, что р-цию катализирует как свободный, так и связанный JBr. Ф. Дьячковский

11237. Разложение малоновой кислоты в глицерине и диметилсульфоксиде. Кларк (The decomposition of malonic acid in glycerol and in dimethyl sulfoxide. Clark Louis Watts), J. Phys. Chem. 1956, **60**, № 6, 825—826 (англ.)

Измерена скорость образования CO_2 при распаде малоновой к-ты (I) в глицерине и диметилсульфоксиде (II). Константа скорости распада I в глицерине (сек$^{-1}$) растет от 0,00364 при 152,2° до 0,0066 при 161°; в II от 0,00416 при 129,8° до 0,00845 при 138,8°. Энергия активации (*ккал/моль*) распада I в глицерине равна 25,50 в II 23,35. Распад I в глицерине и в II протекает соответственно в 5 и 37 раз быстрее, чем в отсутствие р-рителя. З. Майзус

11238. Производные ароматических сульфиновых кислот. II. Реакции хлористого тионила с эфирами сульфиновых кислот. Хербрандсон, Диккерсон, Уэйнстейн (Derivatives of aromatic sulfinic acids. II. The reaction of thional chloride with sulfinic esters. Herbrandson Harry F., Dickerson Richard T., Jr, Weinstein Julius), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 11, 2576—2578 (англ.)

Метилбензолсульфинат и метилтолуолсульфинат реагируют на холоду в темноте с $SOCl_2$, давая соответствующие сульфинилхлориды и метилхлорсульфинат. Кинетика р-ции *l*-ментил- *l*-*n*-толуолсульфината (I) с $SOCl_2$ в р-ре в нитробензоле в присутствии $[N(C_2H_5)_4]$-Cl (II), в качестве катализатора изучена поляриметрически при 25°. Р-ция 1-го порядка по I, мономолекулярная константа скорости растет пропорционально [II], до [II] = 0,005 *M*. При [II] = 0,0463 *M* константа скорости равна $2{,}12 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$. Р-ция чувствительна к следам примесей в $SOCl_2$. Часть I см. РЖХим, 1956, 67894. Д. Кнорре

11239. Пиролиз ди-(2-этилгексил)-себацината. Соммерс, Кроуэлл (The rate of pyrolysis of di-(2-ethylhexyl) sebacate. Sommers Earl E., Growell Thomas I.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5443—5444 (англ.)

Разложение ди-(2-этилгексил)-себацината при 261—304° идет с образованием 2-этилгексена-1, 2-этилгексилсебацината и себациновой к-ты. Кинетика разложения следует нулевому порядку, р-ция гомогенна и не имеет индукционного периода. Найдены энергия активации 47,1 *ккал/моль* и энтропия активации $\Delta S^{\neq} = -3{,}1$ *кал*. Авторы считают, что такое значение $\Delta S^{\neq}$ согласуется с образованием циклич. переходного комплекса. Ф. Дьячковский

11240. Кинетика пиролиза солей. Рид, Торнли (The kinetic course of salt pyrolysis. Reed R. I., Thornley M. B., miss), Chemistry and Industry, 1955, № 39, 1217 (англ.)

Весовым методом исследована кинетика пиролиза (430—460°) Na-солей уксусной, адипиновой и β-метиладипиновой к-т с целью изучения механизма образования кетона. В первых двух случаях образующийся в качестве промежуточного продукта углерод действует автокаталитически. И. Колесников

11241. **Кинетика абсорбции углекислоты водно-аммиачными растворами. Сообщение 3. Саруханян Т. А., Белопольский А. П.,** Ж. прикл. химии, 1954, **27**, № 8, 822—830

Построены кривые зависимости скорости абсорбции CO_2 от абсорбционного потенциала при постоянных степенях карбонизации (К). Отклонение от линейности, требуемой ур-нием абсорбции (сопровождаемой хим. р-цией) объясняется тем, что в карбонизуемом водно-аммиачном р-ре в каждый момент существует равновесие между CO_2 и NH_3, но нет равновесия между CO_2 и гидратированными формами CO_2. Скорость К при больших значениях парц. давления $CO_2(P_{CO_2})$ и при равных степенях К исходного р-ра выше для частично карбонизованных, приведенных в равновесное состояние р-ров. В случае К р-ров с низкой конц-ией NH_3 и при малых P_{CO_2}, когда процесс К не доходит до стадии выпадения бикарбоната, прибавление к р-ру различных кол-в (0,25—1 *экв/л*) NaCl не изменяет плавного хода кинетич. кривых К, в то время как в случае К р-ров с высокой конц-ией NH_3 и при больших P_{CO_2} добавки NaCl приводят к появлению «пиков» на кинетич. кривых, причем их появлению предшествует выпадение бикарбоната. Появление «пиков» объясняется пересыщением р-ров по $NaHCO_3$, обусловленным кристаллизационными явлениями при выпадении осадка. Скорость К водно-аммиачных р-ров превышает скорость К водно-солевых р-ров и лишь в конечных стадиях К, начиная с области появления «пиков», скорость К обоих р-ров почти одинакова. Сообщение 2 см. РЖХим, 1955, 39777. Г. Королев

11242. **Быстро идущие химические реакции. Дейвидсон** (Microsecond chemistry. Davidson Norman R.), Engng and Sci., 1955, **18**, № 5, 28, 30, 32, 36

Популярное изложение методов адиабатич. сжатия, ударной трубы и др. для изучения быстрых хим. р-ций при высоких т-рах. Ю. Петровский

11243. **Действие сажи на холодные пламена и воспламенение в области двухстадийного воспламенения смесей нормального пентана с кислородом. Люкен, Лаффитт** (Sur l'influence du carbone sur les flammes froides et l'Inflammation en deux stades des mélanges de pentane normal et d'oxygène. Lucquin Michel, Laffitte Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 25, 2944—2947 (франц.)

Изучено влияние сажи на границы холодного пламени и воспламенения в 2-х стадийной области для смеси $н\text{-}C_5H_{12} + 2O_2$. Сажа распределялась на внутренней поверхности реакционного сосуда (пирекс) в кол-ве 2—3 *мг/см²*. Предел воспламенения повышается при т-ре $<300°$, мало меняется при 300—380° и сильно растет при т-ре $>380°$. Нижний предел холодных пламен при 330—350° в отсутствие сажи равен $\sim$50 *мм* рт. ст., в присутствии сажи $\sim$80 *мм* рт. ст. Покрытие сажей приводит к исчезновению периодич. холодных пламен; за мало измененным первым холодным пламенем следует р-ция окисления (возможно гетерог.), сопровождаемая быстрым подъемом давления. Авторы предполагают, что альдегиды, образовавшиеся в первом холодном пламени в присутствии сажи сгорают путем отличным от р-ции в сосудах, необработанных сажей. С. Поляк

11244. **Гидромеханический аспект стабилизации пламени. Лиз** (Fluid-mechanical aspects of flame stabilization. Lees Lester), Jet Propuls, 1954, **24**, № 4, 234—236 (англ.)

Стабилизация пламени в турбулентном потоке гомог. смеси на плохо обтекаемых телах описывается как подогрев свежего газа от горячих продуктов сгорания в зоне за стабилизатором до т-ры воспламенения. Условие срыва определяется превышением скорости турбулентного переноса свежего газа над скоростью подвода тепла. Скорость на пределе срыва пропорциональна турбулентной нормальной скорости горения, ширине стабилизатора и обратно пропорциональна коэфф. турбулентного переноса в-ва. Отмечается совпадение полученного результата с выводом из рециркуляционной теории стабилизации, несмотря на различие обеих физ. моделей. А. Соколик

11245. **Стабилизация пламени в пограничном слое. Гросс** (Boundary layer flame stabilization. Gross Robert A.), Jet Propuls., 1955, **25**, № 6, 288—290, 293 (англ.)

Стабилизация пламени в гомог. ламинарном потоке пропано-воздушной смеси исследовалась на плоских тонких пластинах (П) толщиной $\sim$0,5 *мм*, на которых стабилизация осуществляется в пограничном слое при равенстве скоростей потока и пламени, и на обтекаемых пластинах с профилем крыла (К), со стабилизацией в вихрях, срывающихся с задней кромки крыла, как это регистрируется шлирен-фотографиями. Предел срыва по скорости потока возрастает с увеличением длины П и уменьшением длины К. При обогащении смеси и понижении скорости потока при т-ре П выше 315° наблюдаются вибрации пламени с частотой 25 сек.$^{-1}$, исчезающие при водяном охлаждении пластин. А. Соколик

11246. **Стабилизация пламени при высокоскоростных газовых потоках и эффект потери тепла при низких давлениях. Сполдинг, Толл** (Flame stabilisation in high velocity gas streams and the effect of heat losses at low pressures. Spalding D. B., Tall B. S.), Aeronaut. Quart, 1954, **5**, № 3, 195—217 (англ.)

11247. **Различные типы пламен смесей воздуха с парами этилового эфира. Грациотти, Лаффит** (Sur les différents types de flammes des mélanges d'air et de vapeurs d'éther diéthylique. Graziotti Raoul, Laffitte Paul), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 23, 1640—1642 (франц.)

11248. **Колебания диффузионных пламен, возникающих при ламинарном режиме истечения горючего. Маклаков А. И.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 3, 708

Методом шлирен-кинематографии наблюдались колебания длины диффузионных пламен углеводородных горючих, спирта и эфира, возникающие в горелке при достаточно высокой скорости истечения, зависящей от диаметра и материала горелки, природы горючего, но не зависящей от длины горелки и подводящих трубок. В пределах скоростей 5—200 *см/сек* для пламен CO частота колебаний $\approx$10—15 *гц*. В качестве источника колебаний авторы предполагают периодич. изменение условий смесеобразования. А. Соколик

11249. **Влияние температуры и состава смеси на колебания пламени CO—воздух в открытой трубке. Абруков С. А.,** Уч. зап. Казанского ун-та, 1956, **116**, № 1, 93—94

Колебания пламени в воздушных смесях CO наблюдаются методом непрерывной фотографич. развертки в трубках, открытых у конца зажигания и закрытых пробками с отверстиями различного диаметра в противоположном конце. Для данного отверстия амплитуда и частота колебания пламени максимальна в смесях с 45—55% CO. Колебания пламени полностью исчезают вне определенных концентрационных границ, которые сужаются при добавке инертных примесей и флегматизаторов (CO_2, J_2, CCl_4) и расширяются при добавке H_2 и H_2O. С повышением т-ры стенок $>$20—30° (до 250°) и при т-рах $<$20° интенсивность колебания пламени ослабляется, а концентрационные пределы сужаются. А. Соколик

11250. **Газоаналитическое исследование возмущенных бензоло-воздушных пламен. Йост, Кришер** (Gasanalytische Untersuchungen gestörter Benzol-Luft-Flammen. Jost W., Krischer B.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, 5, № 5-6, 398—401 (нем.)

В связи с объяснением искривления поверхности диффузионных пламен местным обогащением в результате диффузии H_2 и O_2 (РЖХим, 1956, 6429 докл. 70, 71) исследован состав продуктов р-ции (H_2O, H_2, CO, CO_2) в возмущенном пламени богатых бензоло-воздушных смесей (в местах поверхности непосредственно за вершиной и за долиной). В долинах по сравнению с вершиной CO_2 больше на 17, а H_2O на 2% и CO меньше на 13, а H_2 на 8%. Авторы объясняют это усиленным выгоранием в долине и диффузией в нее O_2, которая поддерживает повышенную скорость горения. Однако, вопреки предложенному объяснению, т-ра пламени, рассчитанная по константе равновесия водяного газа, оказалась выше в вершине, чем в долине (2400 и 2000° К, 1850 и 1750° К соответственно). А. Соколик

11251. **Пламена в турбулентных потоках. Берл, Райс, Розен** (Flames in turbulent streams. Berl W. G., Rice J. L., Rosen P.), Jet Propuls., 1955, 25, № 7, 341—346 (англ.)

Рассматриваются различные модели турбулентных пламен, основанные либо на прогрессирующем раздроблении поверхности горения, либо на замене ламинарного распространения пламени гомог. р-цией в результате перемешивания продуктов сгорания с несгоревшим газом. Сравнение различных турбулентных пламен производится на основе эквивалентных пламен, воображаемого плавного контура, расположенного с таким наклоном в потоке, чтобы получалось одинаковое с турбулентным пламенем выгорание смеси с расстоянием. Одинаковые эквивалентные пламена могут иметь различную теплонапряженность. Воздействие турбулентности потока на пламя трактуется как результат усиления собственной нестабильности пламени с возникновением ячеистой структуры. А. Соколик

11252. **Воспламенение горючих газов в сходящихся ударных волнах. Фей, Лекава** (Ignition of combustible gases by converging shock waves. Fay James A., Lekawa Edward), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 3, 261—266 (англ.)

Воспламенение смесей H_2 с O_2 и воздухом наблюдалось в сходящихся, кумулированных ударных волнах (УВ), образующихся при отражении в конечном отрезке цилиндрич. ударной трубы, снабженной грушевидной вставкой (R. W. Perry, A. Kontrowitz, J. Appl. Phys., 1951, 22, № 9, 878). Определяя миним. скорость набегающей УВ (выраженную числом М), необходимую для воспламенения смеси данного состава, авторы вычисляют относительное повышение энтальпии. При начальном давл. 1 *атм*, воспламенение смесей H_2-O_2, содержащих 30—90% H_2, происходит при М 1,065—1,145; для смесей H_2-воздух, содержащих 7—64% H_2 — при М 1,115 — 1,306. Относительное повышение энтальпии в воспламеняющей УВ, вычисленное для объема, соответствующего тушащему промежутку при искровом зажигании, приблизительно равно миним. энергии искры. А. Соколик

11253. **Механизм детонации. Кук, Физ, Филлер** (Mechanism of detonation. Cook M. A., Keyes R. T., Filler A. S.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 3, 369—384 (англ.)

Для проверки модели стационарной детонационной волны, предложенной Зельдовичем-Нейманом, проведено аналитич. исследование распределения давления p/p_1 и т-ры T/T_1 (отнесенных к их значениям в плоскости Чепмэн-Жуге) в зоне р-ции при детонации в смеси $2H_2 + O_2$. Результаты вычислений показывают, что тепло р-ции выделяется на очень малой (~0,1) части реакционной зоны так, что почти на всем ее протяжении P постоянно. Непосредственно у плоскости Чапмэн-Жуге наблюдается максимум $T \approx 1{,}01 - 1{,}02$, вблизи которого P понижается почти на 30%. По мнению авторов, это указывает на физ. неправдоподобность модели Зельдовича-Неймана. Авторы предлагают новую модель, согласно которой в детонационной волне происходит резкое сжатие в ударной волне, равной скорости до p_1, с пополнением дефицита энтальпии теплопроводностью за счет тепла, сообщенного системе при инициировании детонации. Приведены эксперим. наблюдения при детонации конденсированных взрывчатых в-в. Предварительное сообщение см. РЖХим, 1956, 31999. А. Соколик

11254. **Явление вблизи места возникновения детонации в газе. Щелкин К. И.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 29, № 2, 221—226

В дополнение к развиваемой автором концепции, объясняющей прогрессирующее нарастание скорости горения перед возникновением детонации в газах, усиливающейся турбулизацией газа, рассматриваются отдельные детали детонационного воспламенения: причины возникновения детонации на некотором расстоянии впереди фронта пламени; возможность образования 2-й, более сильной ударной волны при распространении пламени в газе, сжатом в 1-й ударной волне; ускорение пламени непосредственно перед возникновением детонации в результате воздействия на пламя волны разрежения, созданной при образовании в газе разрыва состояния. А. Соколик

11255. **Пламена эфиров азотной кислоты. Штейнбергер** (Nitrate ester flames. Steinberger Rudolph), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 4, 766—768 (англ.)

Обзор работ по горению жидких эфиров азотной к-ты: скорости горения, структуре пламен, опубликованных в 1953—1955 гг. Библ. 20 назв. А. Соколик

11256. **Измеренная температура пламени твердого перхлората аммония. Сатерленд, Махаффи, Саммерфилд** (Experimental flame temperatures of an ammonium perchlorate solid propellant. Sutherland George S., Mahaffy Dwight A., Summerfield Martin), Jet Propuls., 1955, 25, № 10, 537—539 (англ.)

Т-ра горения твердого перхлората аммония, диспергированного в полимерной матрице, с примесью 0,1% NaCl определялась по яркости D-линии Na с помощью монохроматора и фотоэлектронного умножителя. Т-ра горения повышается с увеличением давления и уменьшением размеров частиц и в пределах давл. 0,3—30 *ата* составляет 2300—2590° К, что ниже теоретич. т-р 2410—2810° К для тех же условий. А. Соколик

11257. **Инфракрасные спектры ракетных пламен. Диксон, Крофорд, Ротенберг** (Infrared spectra of propellant flames. Dickson Arthur D., Crawford Bryce L., Jr, Rotenberg David L.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 4, 759—761 (англ.)

Состав газообразных продуктов над слоем горящего порошкообразного двухкомпонентного топлива типа нитроглицерин-нитроцеллюлоза исследовался в струе N_2 под давл. до 10 *атм* со скоростью 1 *м/сек* с помощью инфракрасного спектрометра с быстрой разверткой, дающего до 20 спектров в 1 сек. На расстоянии 2 *см* от горящего слоя обнаружены полосы CO, CO_2, слабые полосы NO, а также ряд неидентифицированных полос от 4000 до 6000 $см^{-1}$. А. Соколик

11258. **О кинетике кремневосстановительного процесса. Есин О. А., Шихов В. Н.,** Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 6, 113—118

Изучена кинетика восстановления кремния жидким железом из шлаков $MO - Al_2O_3 - SiO_2$, насыщ. SiO_2. Скорость процесса определялась по кол-ву радиоизотопа Fe^{59}, перешедшего из Fe в шлак в виде Fe^{2+}. Высота шлакового слоя не влияет на скорость р-ции, т. е. диффузионные осложнения, по-видимому, отсутствуют. Скорость восстановления сильно уменьшается при замене в шлаке MgO на CaO или BaO. Определены кажущиеся энергии активации для шлаков разных составов: при 64,4% SiO_2 + 32,1% MgO (при 1560—1660°) 51 *ккал*; при 61,2% SiO_2 + 19,4% CaO + 17,4% Al_2O_3 (при 1580—1620°) 66,5 *ккал*; при 59,1% SiO_2 + + 37,3% BaO (при 1580—1680°) 148 *ккал*. Предположено, что влияние катионов на скорость процесса обусловлено различной степенью ослабления связей между атомами Si и O в шлаке. О. Крылов

11259. Изучение реакции сероводорода с окислами железа. Часть 4. Реакционная способность твердых растворов и соединений на основе окиси железа. Мишель (Étude de la réaction de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes de fer. 4 partie: Réactivité des solutions solides et combinaisons á base d'oxyde de fer. Michel A.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 5, 788—790 (франц.)

Изучена кинетика р-ции H_2S с Fe_2O_3, входящей в состав следующих твердых р-ров: α-$(Fe^{3+}_{2-x}Al^{3+}_x)O_3$ (I), полученного соосаждением гидроокисей Al и Fe и последующим прокаливанием при 500°; $(Fe^{3+}_{2-x}Al^{3+}_x Fe^{2+})$-$O_4$ (II), полученного восстановлением I водородом при 400°; γ-$(Fe^{3+}_{2-x}Al^{3+}_x)O_3$ (III), полученного окислением II воздухом при 300° ($0 < x < 0,2$). Изучена р-ция H_2S с Fe_2O_3, входящей в состав соединения $Fe_2O_3 \cdot MgO$, полученного соосаждением гидроокисей Fe и Mg и прокаливанием при 700°. Во всех случаях реакционная способность чистой Fe_2O_3 выше, чем Fe_2O_3, входящей в соединение или в твердый р-р. Часть 3 см. РЖХим, 1957, 7567. О. Крылов

11260. Изучение коррозии серебра в парах йода оптическим методом с непрерывной регистрацией. Коланж, Дюбризе (Étude optique par engeristrement continu de la corrosion de l'argent par la vapeur d'iode. Colange Georges, Dubrisay René), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 3, 363—365 (франц.)

С помощью усовершенствованного, по сравнению с ранее описанным (РЖХим, 1956, 21374), оптич. метода с непрерывной фоторегистрацией изучена поверхностная коррозия Ag-дисков при 30—70° в парах йода. Спец. приспособление позволило подвергать действию паров йода всю поверхность Ag. Образование первого слоя йодида (с толщиной, равной $\sim\lambda/2$ зеленой линии Hg) происходит очень быстро, второго — медленнее, дальнейшие слои образуются с постоянной скоростью, средней между скоростью образования 1-го и 2-го слоев. С повышением т-ры скорость образования пленки йодида растет линейно: от 30 до 44° — быстрее, выше 44° — медленнее. О. Крылов

11261. Химическое доказательство существования окисла серебра на поверхности серебра при температурах выше 300°. Шнобл, Вечержа (Chemical evidence for the existence of silver oxide on the surface of silver at temperatures over 300° C. Šnobl D., Večeřa M.), Chemistry and Industry, 1956, Apr., R23—R24 (англ.)

После нагревания серебряных стружек 1 час в O_2 при 400—700° и последующего промывания их в горячей дистилл. воде, в последней обнаружены эквимолекулярные кол-ва Ag- и OH-ионов, что доказывает образование при т-рах >300° поверхностного окисла серебра. Температурная зависимость кол-ва окисла Ag, образованного на поверхности Ag-пластинки в струе O_2 при 200—600°, имеет максимум при $\sim$360°. Поверхностные окислы Ag, по мнению авторов, обусловливают связывание серебром SO_2 и SO_3 в струе O_2 при аналитич. определении S в органич. соединениях (РЖХим, 1955, 2305), а также взаимодействие твердого Ag с силикатами в атмосфере O_2 при т-рах >400°. О. Крылов

11262. Окисление меди, свободной от кислорода и обладающей высокой проводимостью, до Cu_2O. Баур, Бриджес, Фасселл (Oxidation of oxygen-free high conductivity copper to Cu_2O. Baur J. P., Bridges D. W., Fassell W. M., Jr), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 5, 273—281 (англ.)

Окисление чистой, хорошо проводящей Cu до Cu_2O: $2Cu + {}^1/_2O_2 = Cu_2O$ изучалось в статич. системе при 900—1000°, при давлениях кислорода (P_{O_2}) 5—95 *мм* рт. ст., исключающих возможность образования CuO. Результаты описываются ур-нием $(\Delta m/k_1) + (\Delta m^2/k_p) = t$, где Δm — увеличение веса образца на единицу его поверхности, t — время, k_1 — постоянная, мало зависящая от т-ры и P_{O_2}, k_p — величина, пропорциональная $(P_{O_2})^{1/n}$ (n для 950° равно 2,0, для 1000° 3,4). Теоретически рассмотрены соотношения между k_p и P_{O_2} в предположении, что скорость процесса определяется диффузией O_2 от поверхности в объем меди, с образованием в решетке Cu электронных деффектов, и что теплота адсорбции линейно изменяется со степенью заполнения поверхности; получена зависимость $k_p \approx K_0' \{\lg(1 + K_a^0[O_2])\}^{1/8}$, где $[O_2]$ — конц-ия O_2 на поверхности, K_a^0 — константа адсорбционного равновесия, K_0' — постоянная, зависящая от т-ры, с которой также согласуются эксперим. данные. Величины K_a^0 для 950 и 1000° равны, соответственно, 83 900 и 79 390. Рентгеновское и микрофотографич. исследования показали наличие в продуктах окисления небольших кол-в CuO, образующейся при охлаждении образцов в присутствии O_2. С. Киперман

11263. Высокотемпературное окисление и восстановление монокристаллов меди. Госвами, Трехан (The thermal oxidation and reduction of a copper (110) face. Goswami A., Trehan Y. N.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 3, 358—362 (англ.)

Электронографически исследована структура окисных пленок, полученных при окислении монокристаллов Cu в неосушенном воздухе в интервале т-р 125—300°. Показано, что при т-рах окисления <250° окисная пленка состоит из Cu_2O (на первых стадиях окисления этот слой является аморфным, позднее он становится кристаллич.). Окалина, полученная при т-рах окисления >250°, состоит из Cu_2O и CuO. Пленка Cu_2O имеет текстуру: (110) || наружной поверхности образца (грани (110) монокристалла Cu). На первых стадиях окисления при т-рах >250° $(110)_{CuO} \| (110)_{Cu_2O}$. С утолщением пленки текстура в слое CuO постепенно исчезает, сменяясь беспорядочной ориентацией кристаллитов. В дальнейшем появляется текстура $(111)_{CuO} \|$ || наружной поверхности образца. Подобная смена текстур показывает, что окисление Cu происходит путем диффузии ионов Cu через окисел на поверхность образца. При восстановлении Cu_2O в токе сухого H_2 при 310° получается Cu с текстурой (110) || поверхности образца, независимо от того, была ли текстурирована Cu_2O. При восстановлении CuO получается нетекстурированная Cu. С. Вангенгейм

11264. Об анизотропии скорости роста пленки при окислении железа в воздухе в интервале температур 400—700°С. Пайдасси (Sur l'anisotropie de la vitesse de croissance de la pellicule d'oxydation du fer dans l'air dans l'intervalle 400°—700°C. Paídassi J.), Bol. Soc. chilena quim., 1955, **7**, № 1-2, 14—16 (франц.), 17—19 (исп.)

Полированные пластинки Fe Армко и Fe марки «Пурон» окислялись при нагревании на воздухе до 400—700°. Тонкие окисные пленки изучались путем анализа цветов побежалости, а толстые — с помощью микрофотографии поверхностей или срезов пленок. Показано, что при 400—550° зерна железа, ориентированные различным образом, окисляются с различной скоростью. При 550—700° поверхность Fe разрыхляется и наблюдается повышенная скорость окисления у границ зерен. Обнаружено, что анизотропия окисления Fe сильно зависит от предистории образца (способа полировки, предварительного нагревания).

О. Крылов

11265. Окисление алюминия в интервале температур 400—600°. Смелцер (Oxidation of aluminum in the temperature range 400°—600° С. Smeltzer W. W.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 4, 209—214 (англ.)

С помощью вакуумных микровесов изучена кинетика окисления полированного Al при 400—600° и давлении O_2 (p_{O_2}) 76 *мм* рт. ст. Скорость окисления растет с т-рой, зависит от предварительной обработки и от степени чистоты Al и не зависит от p_{O_2}. При всех т-рах за начальным периодом с большой скоростью окисления следует период, характеризующийся более низкой постоянной скоростью окисления; далее скорость р-ции падает до ничтожно малой величины. Прокаливание Al в вакууме при 500—600° приводит к образованию тонкой окисной пленки, затрудняющей дальнейшее окисление. Применение к полученным данным параболич. ур-ния $x^2 = kt + c$, где x — толщина пленки, t — время, k и c — постоянные, показало наличие на кинетич. кривой двух участков: 1-го с меньшим и 2-го с большим значением k. На Al, обезгажившемся в вакууме 30 мин. при 500°, для 1-го участка («тонкая пленка») получены значения энергии активации $E_1 = 37{,}9$ *ккал/моль* и энтропии ΔS_1 от $-8{,}4$ до $-6{,}7$ *кал/град моль*, для 2-го участка («толстая пленка») $E_2 = 40{,}5$ *ккал/моль* и ΔS_2 от $-1{,}5$ до $-3{,}2$ *кал/град моль*. На Al, обезгаженном в вакууме 1 час при 600°, для 1-го участка E_1=41,0 *ккал/моль* и ΔS_1от—2,7 до —5,0 *кал/град моль*,для 2-го участка E_2=50,7*ккал/моль* и ΔS_2 равно 8,9 — 9,3 *кал/град моль*. Описанное автором возрастание E при окислении Al противоречит теории Мотта и Кабреры (Cabrera N., Mott N. F., Repts. Progr. Phys., 1949, **12**, 163). Сопоставление полученных данных с другими работами по газофазному (Gulbransen F. A., Wysong W. S., J. Phys. Colloid Chem., 1947, **51**, 1087) и анодному (РЖХим, 1954, 42785) окислению Al привело автора к выводу, что в 1-ой стадии скорость р-ции определяется диффузией иона Al через границу металл—окисел с $E = 37{,}2$ *ккал/моль*.

О. Крылов

11266. Исследование механизма внутреннего окисления бинарных сплавов железо-хром, никель-хром, никель-алюминий. Моро, Бенар (Étude du mécanisme de l'oxydation interne des alliages binaires fer-chrome, nickel-chrome, nickel-alluminium. Moreau J., Bénard J.), Colloq. nat. Centre nat. rech. scient., 1955, № 10, 83—97, discuss. 98—100 (франц.)

Микрофотографическое и рентгенографич. исследование окисных пленок, образующихся при окислении на воздухе при 800—1300° на поверхности сплавов Fe + 2,62%Cr, Fe + 7,75%Cr, Ni + 4,6% Cr, Ni + 11,3%Cr, Ni + 1,8%Al и Ni + 2,4%Al, а также определение скоростей роста этих пленок при постоянных т-рах показало, что во всех случаях и на всех стадиях окисления имеется верхний сплошной слой (A), состоящий из окислов обоих металлов — компонентов сплава; под ним находится слой (B), представляющий собой тесную смесь металла и окисла одного из компонентов, еще ниже — слой (C) — неизмененный сплав. Для сплавов Fe — Cr слой A состоит из прослойки α-Fe_2O_3, шпинели состава Fe_3O_4 и, наконец, 2-фазной прослойки FeO + $FeCr_2O_4$; для сплавов на основе Ni слой (A) состоит из NiO, слой 2— из 2-фазной смеси NiO и шпинели состава $Ni(Cr\ или\ Al)_2O_4$. Толщина слоя NiO со временем возрастает. Преимущественное образование Cr_2O_3 (или Al_2O_3) во внутреннем слое (B), по мнению авторов, может быть объяснено относительно меньшей упругостью диссоциации этих окислов и общим недостатком кислорода во внутреннем слое. Общий ход процесса авторы объясняют, исходя из предположения о наличии заметной диффузии O_2 вглубь металла.

В. Вассерберг

11267. Кинетика окисления абиетата кальция кислородом. Павлюченко М. М., Акулович В. М. (Кінетыка акіслення абіетата кальцыя кіслародам. Паўлючэнка М. М., Акуловіч В. М.), Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. н., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н., 1956, № 1, 77—86 (белорус., рез. русс.)

Изучено окисление абиетата кальция кислородом при 70—110° и давл. O_2 150—800 *мм* рт. ст. При т-рах ≤80° р-ция протекает в кинетич. области, а при более высоких т-рах — в диффузионной. Скорость р-ции не зависит от давления O_2; по мнению авторов, изученная р-ция протекает с участием адсорбированного кислорода. Ввиду уменьшения числа двойных связей после окисления авторы считают, что одним из возможных путей окисления является присоединение кислорода к двойной связи.

А. Шехтер

11268. Окисление парафинов окисью меди. Бранссом, Ханлон, Смайт (The oxidation of paraffins by copper oxide. Bransom S., Hanlon L., Smythe B.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 5, 672—680 (англ.)

Изучено окисление метана (**I**), этана (**II**), пропана (**III**), пентана (**IV**), гексана (**V**) и изомерных гептанов (**VI**) при взаимодействии с окисью меди (полупроводником p-типа) при 330—650° и начальном давлении парафинов 100—200 *мм* рт. ст. Продуктами р-ции являются CO_2 и H_2O. Р-ция протекает в 2 стадии. Первая, более быстрая, стадия заканчивается за 5—30 сек.; кинетика ее подчиняется ур-нию $dx/dt = k' \exp(-\alpha x)$, где x — давление парафина, t — время, k' и α — константы; зависимость начальной скорости р-ции от начальной конц-ии парафина (a): $(dx/dt)_0 = k_0 a^n$, где k_0 и n — константы, $n < 1$. Кинетич. ур-ние второй, более медленной стадии р-ции $dx/dt = kb(a-x)/[(1-b(a-x)]$, где k и b — константы. Для **I** и **II** ниже 650°, для **III** ниже 500°, для **IV** ниже 450° энергия активации (E) первой стадии окисления 20 *ккал*. Выше этих т-р рост скорости р-ции прекращается. Для **V** и **VI** E постепенно падает от 33 *ккал* при 350° до 0 при 430°. E второй стадии для **I** и **II** равна 27, для **III**, **IV** и **V** 36 *ккал*. В присутствии кислорода скорость р-ции падает. После р-ции в образце CuO рентгенографически была обнаружена примесь Cu_2O. Авторы считают, что в первой стадии протекает р-ция CuO с парафином до образования тонкой поверхностной пленки Cu_2O и что вторая стадия контролируется диффузией ионов Cu^+ на границу Cu_2O/CuO; предположен механизм р-ции $Cu_2O \rightarrow O^{2-} + 2Cu^+$; $Cu^+ + CuO \rightarrow Cu_2O +$ положительная дырка.

О. Крылов

11269. Влияние газовой диффузии в графитизированных угольных стержнях на скорость газификации последних с помощью углекислого газа. Уокер, Ратс (Effect of gas diffusion in graphitized carbon rods on their gasification rate with carbon dioxide. Walker P. L., Jr, Raats Emile), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 370—372 (англ.)

В интервале 970—1130° температурная зависимость скорости газификации между CO_2 и графитизированными угольными стержнями (ГС) $w = k[CO_2][C]$ при обгаре $\alpha = 11\%$ выражается в координатах $(w, 1/T)$ прямой, отвечающей энергии активации $E = 66$ *ккал/моль*. Условно конц-ия углерода [C] принята пропорциональной весу ГС, при данном α постоянному при всех т-рах. Выше 1130° E непрерывно убывает, достигая 44 *ккал/моль* при 1392°, что объясняется увеличивающимся влиянием диффузии на р-цию. При отнесении w к единице поверхности (S) ГС (причем [C] в этом случае принимается пропорциональной S) прямолинейный участок кривой $(w, 1/T)$ расширяется до 970—1200° и $E = 58$ *ккал/моль*. Выше 1200° E падает, достигая при 1372° $E = 51$ *ккал/моль*. Колич. исправление наблюдаемых w по методу Вейса и Пратера (Weisz P. B., Prater C. D., Advances in Catalysis, 1954, 6, 144), развитому для каталитич. р-ций, приводит к хорошей прямой $(w, 1/T)$ во всем интервале 970—1392° с $E = 66$ *ккал/моль*. З. Высоцкий

11270. Получение активных твердых тел термическим разложением. Часть VIII. Прокаливание гидроокиси кальция. Глассон (The production of active solids by thermal decomposition. Part VIII. Calcination of calcium hydroxide. Glasson D. R.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1506—1510 (англ.)

Изучена кинетика дегидратации $Ca(OH)_2$ при прокаливании ее в течение 32 час. в вакууме при 200—500° и на воздухе при 450—1000°. 100%-ное разложение в вакууме достигается при 350° за 20 час., при более высоких т-рах — быстрее. Дегидратация $Ca(OH)_2$ сопровождается возрастанием уд. поверхности S от начального значения 3 *м²/г* до 80—100 *м²/г* после 100%-ного разложения. По мнению авторов, это происходит вследствие образования мелких кристалликов CaO после рекристаллизации псевдо-решетки $Ca(OH)_2$ в более устойчивую решетку. Дальнейшее прокаливание после достижения полного разложения вызывает спекание CaO и снижение величины S. При прокаливании на воздухе 100%-ное разложение достигается при более высоких т-рах и более длинных временах прокаливания, чем в вакууме, и наблюдаются более низкие значения S. Спекание CaO ниже 500° на воздухе, по-видимому, замедляется вследствие хемосорбции CO_2 и паров H_2O. Часть VII см. РЖХим, 1957, 441. О. Крылов

11271. Восстановление хлорной ртути щавелевой кислотой в темноте в присутствии индуктора — перманганата калия. Прасад, Бхаттачария (Reduction of mercuric chloride by oxalic acid in the dark in presence of potassium permanganate as inductor. Prasad C., Bhattacharya Abani K.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 3, 205—208 (англ.)

Изучено восстановление $HgCl_2$ (**I**) с помощью $H_2C_2O_4$ (**II**) в присутствии $KMnO_4$ (**III**) как индуктора. При конц-иях **I** и **II** $6{,}667 \cdot 10^{-2}$ *г-моль/л* при 35°, период индукции t почти не изменяется при увеличении конц-ии **III** от $0{,}1667 \cdot 10^{-2}$ до $6{,}667 \cdot 10^{-2}$ *г-экв/л*; при этом р-р имеет коричневый цвет. С дальнейшим ростом конц-ии **III** t резко растет, и происходит коагуляция MnO_2. Понижение т-ры от 35 до 25° при конц-ии **III**, равной $0{,}3333 \cdot 10^{-2}$ *г-экв/л*, увеличивает t от 8 до 19 мин. При увеличении конц-ии **III** суммарное кол-во восстановленного **I** увеличивается, но в расчете на моль **III** проходит через максимум. Предположено, что восстановление **I** является гетероген. каталич. процессом, протекающим на поверхности коллоидальной MnO_2, образованной в результате р-ции между **II** и **III**. В дальнейшем может протекать и гомог. каталич. процесс с участием Mn^{2+}-иона. О. Крылов

11272. К теории приготовления катализаторов синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода. Полякин Ю. Л., Тр. Грозненск. нефт. ин-та, 1955, № 17, 58—81

Излагаются литературные и собственные эксперим. данные автора по исследованию различных стадий приготовления Ni-, Co — Cu-, Fe — Cu-, Ni — MnO — — Al_2O_3-, Ni — MnO-, Fe_2O_3 — MgO-, Fe— Co- и других катализаторов синтеза. В. Вассерберг

11273. Физические и математические основы теории активных центров. Кобозев Н. И., Успехи химии, 1956, **25**, № 5, 545—631

Обзор по вопросам природы активных центров, их генезиса, функции носителей, механизма отравления катализаторов, влияния дисперсности на каталитич. активность с точки зрения теории ансамблей. Библ. 11 назв. М. Сахаров

11274. О каталитических и электрических свойствах полупроводников. II. Исследование полупроводников. Декрю (Études sur les propriétés catalytiques et électriques des semi-conducteurs. II. Contribution à l'étude des semi-conducteurs. Decrüe Jean), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 3, 812—827 (франц.)

Для измерения электропроводности полупроводников использован видоизмененный метод Фелькла—Гиллери (A. Völkl. Ann. phys, 1932, **14**, 193; P. Guillery, Ann. Phys, 1932, **14**, 216), основанний на измерении емкости цилиндрич. конденсатора, между обкладками которого помещен исследуемый порошкообразный полупроводник в однородной смеси с диэлектриком — кварцем. Описано устройство, позволяющее измерять σ в вакууме, в различных газах и при нагревании. Максим. ошибка в определении $\sigma \pm 4{,}5\%$. Для ZnO — полупроводника *n*-типа — σ растет в H_2 и падает в O_2; для CuO — полупроводника *p*-типа σ растет в O_2 и падает в H_2. Для $2ZnO \cdot Cr_2O_3$ σ падает и в H_2 и в O_2, для WS_2 σ растет в H_2 (*n*-тип). Энергия активации электропроводности в интервале от 0 до 100° для ZnO в вакууме 0,16, в H_2 0,18, в O_2 0,14, в воздухе 0,14 *эв*; для CuO в вакууме и в N_2 0,36, в H_2 и O_2 0,35 *эв*; для $2ZnO \cdot Cr_2O_3$ в вакууме 0,09, в H_2 0,07 в O_2 0,08 *эв*, для WS_2 в вакууме и H_2 0,09 *эв*. Часть I см. РЖХим, 1957, 447. О. Крылов

11275. Ионная адсорбция газов на полупроводниках и каталитическая активность последних. Часть II. Закон виртуальной атмосферы и его применение. Такаиси (The ionic adsorption of gases on semi-conductors and their catalytic activities. Part II. The law of the virtual atmosphere and its applications. Takaishi Tetsuo), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 4, 297—306 (англ.)

На базе представлений об ионной адсорбции газов, развитых в части I (РЖХим, 1957, 3843), предложена теория каталитич. активности полупроводников (ПП). Введено понятие «виртуальной атмосферы», т. е давления газа, который находился бы в состоянии равновесия с адсорбированным в-вом. В качестве критерия подбора катализаторов сформулирован «закон виртуальной атмосферы» (ЗВА): ПП *n*-типа являются активными катализаторами только в восстановительной, а ПП *p*-типа в окислительной атмосфере. Разобраны литературные данные по окислению CO на ПП. В соответствии с ЗВА получено, что ПП *p*-типа более каталитически активны для окисления CO, чем ПП *n*-типа, и что «механизм Райдила»: O(адс.) + CO(газ)→ →CO_2 никогда не имеет места на ПП *n*-типа, даже при

высоких т-рах. По мнению автора, ЗВА объясняет изменения активности катализаторов после предварительной обработки, а также в процессе р-ции и качественно подтверждается данными по разложению N_2O и синтеза CH_3OH на ПП *p*- и *n*-типа. Разобрана возможность распространения этих представлений на металлич. катализаторы. О. Крылов

11276. Окисление двуокиси серы на полупроводниковых катализаторах *n*-типа. Кавагути (*n*型半導體觸媒による亜硫酸ガスの酸化について. 河口武夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 10, 1112—1115 (япон.)

Найдено, что большинство катализаторов, активных по отношению к окислению SO_2 при высоких т-рах, являются полупроводниками *n*-типа; таковы SnO_2, WO_3, Fe_2O_3, TiO_2, Al_2O_3, V_2O_5. Рассматривается кинетика каталитич. окисления SO_2 при допущении, что р-ция идет между атомами O, адсорбированными на катализаторе, и SO_2 из газовой фазы.

Chem. Abstrs, 1955, **50**, № 9, 6164. T. Katsurai

11277. Хемосорбция водорода на окиси цинка с заданной полупроводимостью. Чимино, Чиполлини, Молинари (Wasserstoff-Chemisorption an definiert halbleitendem Zinkoxyd. Cimino A., Cipollini E., Molinari E.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 3, 58—59 (нем.)

В связи с возможностью путем добавления малых кол-в соответствующих примесей изменять электронные свойства полупроводников изучены адсорбционные характеристики чистой ZnO, полученной разложением оксалата Zn при 450° (I), а также I + 0,35 мол. % Ga_2O_3 (II) и I + 0,5 мол. % Li_2O (III), полученных пропиткой I р-рами соответствующих нитратов с последующим прокаливанием при 900°. Показано, что введение примесей в ZnO изменяет не только ее каталитич., но также и ее адсорбционные свойства. На **I**, а также на **I**, прокаленной при 900°, наблюдается 2 типа активированной адсорбции H_2, которым отвечают 2 максимума (300—350 и 450—500°K) на изобарах (P = = 715 *мм* рт. ст.). Добавка Ga^{3+}, увеличивающего каталитич. активность I по отношению к р-ции обмена $H_2 — D_2$ (РЖХим, 1954, 49523; 1956, 35412), снижает адсорбцию H_2 и приводит к исчезновению первого максимума. Добавка Li^+, уменьшающего скорость каталитич. обмена $H_2 — D_2$, снижает 1-й и повышает 2-й максимум. З. Высоцкий

11278. Влияние хемосорбированных газов на намагниченность каталитически активного никеля. Мур, Селвуд (The influence of chemisorbed gases on the magnetization of catalytically active nickel. Moore Louise E., Selwood P. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 697—701 (англ.)

В интервале т-р 77—700°K проведены термомагнитные измерения (РЖХим, 1956, 42698) высокодисперсных Ni-катализаторов, нанесенных на силикагель. Спекание увеличивает уд. намагниченность σ образцов. Ниже 350°K присутствие H_2 уменьшает σ, адсорбция H_2 в токе He вызывает возрастание σ В образце Ni — — SiO_2, содержащем 42,4% Ni, хемосорбированные газы вызывают изменения σ при комнатной т-ре: H_2 на —13%, N_2O на 13%, CO на 5,1%, H_2O на —24%; в образце, содержащем 26,2% Ni, хемосорбция кислорода увеличивает σ на 13%. Результаты объяснены электронным взаимодействием молекул с *d*-зоной Ni, Малое изменение σ в случае адсорбции H_2 на 26,2%-ных образцах Ni — SiO_2 при очень низких т-рах объяснено изменением характера взаимодействия H_2 с Ni (H_2 становится акцептором), когда Ni находится в состоянии, близком к атомарному. Направление изменений σ соответствует направлению изменения электропроводности при хемосорбции газов на Ni. О. Крылов

11279. Замечания по поводу последнего сообщения Селвуда, Адлера и Филлипса о термомагнитном анализе нанесенных никелевых катализаторов. Мишель (A propos d'une récente Communication de Selwood, Adler et Phillips sur l'analyse thermomagnétique de catalyseurs au nickel sur support. Michel André), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № **4**, 373—374 (франц.)

Указано, что идея о связи термомагнитных кривых ферромагнетиков с распределением кристаллич. зерен по размерам, примененная Селвудом, Адлером и Филлипсом для колич. расчетов дисперсности Ni-катализаторов (РЖХим, 1956, 28548), была высказана ранее автором данной заметки (C. r. Acad. sci., 1935, **200**, 2171). Вместо выражения Селвуда $T/T_c = Z'/Z$ (где T_c — точка Кюри макрокристалла, а T — микрокристалла, Z — число соседних атомов в макрокристалле, Z' — число их в микрокристаллич. частице) автор дает ф-лу $T/T_c = \sqrt{Z'/Z}$. Данные по изменению степени намагниченности Ni при контакте с H_2, N_2 и CO при разных т-рах, полученные Селвудом и др., подтверждают результаты Бернье и Мишеля (Bernier, Michel, Bull. Soc. chim. France, 1949, **16**, 199, 365), и могут быть объяснены не только изменением свойств поверхности Ni, но и образованием твердых р-ров с внедрением в Ni, CO, N_2 или H_2, вызывающим появление плотной гексагональной структуры Ni. О. Крылов

11280. Стадийная реакция, протекающая через промежуточные продукты на разных активных центрах. Вейс (Stepwise reaction via intermediates on separate catalytis centers. Weisz P. B.), Science, 1956, **123**, № 3203, 887—888 (англ.)

Рассмотрена каталитич. р-ция типа A→B→C→...→Д, протекающая стадийно на разных активных центрах через устойчивые промежуточные продукты B, C и т. д., которые после десорбции существуют в конечных конц-иях. По мнению автора, для того, чтобы р-ция не лимитировалась диффузией, достаточно, чтобы, каждая ее стадия удовлетворяла критерию: $\frac{1}{3}(dN_v/dt) \cdot R_0^2/(C_i \cdot D\,(\text{эфф.})) \ll 1$, где dN_v/dt — наблюдаемая скорость р-ции на единицу объема частицы, R_0 — диам. частицы, C_i — конц-ии в-в A, B, C, . . . , D (эфф.) — эффективный коэфф. внутренней диффузии. Применяя указанный критерий к случаю р-ций углеводородов на типичных окисных катализаторах с уд. поверхностью ~150 *м²/г*, автор получает верхний предел допустимого размера частиц катализатора ~50 μ. О. Крылов

11281. Новый случай поверхностно-объемного механизма в гетерогенном катализе. Владов, Славев (Ein neuer Fall von Oberflächen-Volumen-Mechanismus bei der heterogenen Katalyse. Wladow D., Slawew A.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284**, № 4-6, 305—311 (нем).

При 540° и скорости подачи жидкого этилового спирта 1,3 *см³/мин* разложение паров CH_3OH на гранулированном окисном железо-алюминиевом катализаторе конверсии CO сопровождается изменением т-ры газовой смеси не только за катализатором, но и перед ним (РЖХим, 1956, 9387). Сделан вывод, что р-ция в изученных условиях является гомогенно-гетерог., распространяющейся от катализатора во всех направлениях. Изменение т-ры перед катализатором, по мнению авторов, указывает на цепной характер изученной р-ции и на распространение цепей от поверхности катализатора в объем. С. Киперман

11282. Дейтерирование и обмен этилена на конденсированных металлических катализаторах при низ-

ких температурах. Кембалл (The deuteration and exchange of ethylene on evaporated metal catalysts at low temperatures. Kemball Charles), J. Chem. Soc., 1956, March, 735—743 (англ.)

Масс-спектрометрическим методом определены кол-ва дейтероэтиленов и дейтероэтанов, образующиеся при р-ции между этиленом и дейтерием на конденсированных пленках W, Ni, Rh и Fe при — 100°. Суммарная скорость дейтерирования этилена постоянна в процессе опыта, суммарная кинетика обмена этилена с дейтерием подчиняется ур-нию 1-го порядка. Со временем содержание дейтерированных этиленов проходит через максимум и снижается до нуля. На Ni, Rh и Fe высота максимума снижается от монодейтеро- к тетрадейтероэтилену, а сам максимум сдвигается в сторону бóльших времен. На W обмен невелик (1—2%), и удается обнаружить лишь монодейтероэтилен. Содержание всех дейтероэтанов монотонно нарастает в процессе дейтерирования, однако распределение их (в %) изменяется со временем. На Ni, Rh и Fe преобладает образование моно- и дидейтероэтанов и легкого этана, остальные дейтероэтаны образуются в заметных, но значительно меньших кол-вах; на W образуется до 70% дидейтероэтана. Отношение скоростей обмена и дейтерирования на Fe равно 2,34, на Ni 2,28, на Rh 1,02, на W 0,08. Энергии активации обеих р-ций между — 120 и — 100° на W 5—6 *ккал/моль*, на Fe, Ni и Rh 7 *ккал/моль*. Порядок скоростей дейтерирования при — 100°: Rh>Ni>Fe∼W; он близок к порядку скоростей гидрирования по Бику при 0° (Beeck, Disc. Faraday Soc., 1950, 8, 118), что приводит автора к мысли о роли *d*-связи в каталитич. активности металлов. На основании представления о вероятностях различных превращений адсорбированных в-в дана теория распределения продуктов дейтерирования и обмена, связывающая оба процесса и хорошо согласующаяся с опытными данными. О. Крылов

11283. **Элементарные стадии каталитической реакции обмена.** Адам, Кукелбергс, Френне, Гослен (Elementary steps in catalytic exchange reactions. Adam J., Coekelbergs R., Frennet A., Gosselain P. A.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1267—1268 (англ.)

При 250° изучена кинетика обмена между атомами радиоизотопа Cl^{36}, хемосорбированного на пленке W при р-ции HCl^{36} с W, и газообразными нерадиоактивными HCl или CH_3Cl при давл. 50 *мм* рт. ст. Начальная скорость обмена для HCl в ∼10 раз больше, чем для CH_3Cl. Результаты опытов указывают, по мнению авторов, на неоднородность поверхности W и на полное покрытие W атомами Cl и подтверждают механизм обмена HCl с CH_3Cl на W, предложенный ранее авторами (РЖХим, 1956, 46443). О. Крылов

11284. **Изучение зависимости каталитической активности бинарных соединений металлов второй группы с неметаллами от положения элементов в периодической системе Менделеева. Сообщение 1. Каталитическое разложение изопропилового спирта на щелочноземельных окислах.** Крылов О. В., Рогинский С. З., Фокина Е. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 6, 668—675

В струевой установке при 314—460° изучено разложение изопропилового спирта в присутствии катализаторов CaO (I), SrO (II), BaO (III), $CaCO_3$ (IV), $BaCO_3$ (V) или $Ca(OH)_2$ (VI). В ряду I—III каталитич. активность окислов возрастает. На всех окислах дегидрирование спирта преобладает над дегидратацией. Энергии активации *E* дегидрирования на (в *кал/моль*) I 12 000—16 000, на II 11 000, на III 6000. Значения *E* дегидратации выше (в *кал/моль*): на I 22 000—26 000, на II 25 000, на III 12 000. В то же время значения *E* дегидратации на карбонатах (на IV 24 000, на V 17 000) меньше *E* дегидрирования (на IV 39 000, на V 26 000) и близки к *E* дегидратации на окислах. На основании этих данных сделано предположение о наличии в окислах примесей карбонатов, ответственных за дегидратацию. *E* дегидрирования на VI, равная 16 000 *кал/моль*, близка к *E* дегидрирования на I. Литературные данные о каталитич. свойствах твердых щелочей указывают на широкое распространение щел. катализа. О. Крылов

11285. **Окислы переходных металлов как катализаторы окисления углеводородов.** Марголис Л. Я., Рогинский С. З., Грачева Т. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 5, 1368—1371

В динамических условиях изучено каталитич. окисление пропилена в смесях C_3H_6 с O_2 состава 1 : 1, разб. азотом при 200—400°. Изученные катализаторы (К) классифицированы следующим образом: 1) К глубокого окисления: MnO_2, NiO, $MgCr_2O_4$ и $CuCr_2O_4$, дающие ∼100-%, выход CO_2 и H_2O; 2) К деструктивного окисления: V_2O_{5-x}, MoO_{3-x}, WO_{3-x}, UO_{3-x}, на которых, наряду с CO_2 и H_2O, образуются формальдегид, ацетальдегид, муравьиная и уксусная к-ты; 3) К избирательного окисления в акролеин — Cu_2O, давший при 400° 60%-ный выход акролеина. Предположено, что активными К глубокого окисления являются окислы с незаполненными *d*-оболочками, а активными К мягкого окисления могут быть К типа Ag и Cu_2O, в которых пробелы в *d*-оболочке возникают при модифицировании этих К кислородом. О. Крылов

11286. **Изучение каталитической активности некоторых окислов металлов в синтезе из окиси углерода и водорода.** Башкиров А. Н., Локтев С. М., Сабирова Г. В., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, 8, 168—175

Изучена каталитич. активность окислов Pb, Sn, Cd, Mo, W, Cr, Si, Mn, Ti, V, Al, Mg, Sr, Th (с добавлением 0,5—5% K_2CO_3) в р-ции синтеза углеводородов из смеси CO : H_2 = 1 : 1 в проточной системе при 300—500°, давл. 30 *атм* (а в случае ThO_2 и Al_2O_3 250 *атм*) и объемных скоростях 100—150 час$^{-1}$. Окислы Pb, Sn и Cd в указанных условиях восстановливаются до металлов и активность их очень невысока. Катализаторы на основе окислов Mo, W, Si, Mn, V, Mg обладают высокой активностью, но приводят к преимущественному образованию газообразных углеводородов. Катализаторы на основе окислов Ti и Sr оказались неактивными. Наиболее высокой активностью обладает SiO_2 + + 2% K_2CO_3, выход жидких продуктов р-ции на нем 30—60 *г/м*^{3}. Гранулированный K_2CO_3, а также K_2CO_3, нанесенный на активный уголь, неактивны. Отмечено, что все катализаторы синтезов на основе CO и H_2 должны обладать способностью активировать молекулу CO. С. Киперман

11287. **Изучение кинетики каталитической конверсии окиси углерода на окисно-железных катализаторах.** Кириллов И. П., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 46—58

Изучена кинетика р-ции $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ на технич. низкотемпературном промотированном окисно-железном катализаторе, а также на непромотированной окиси железа, в проточной системе при 300—380°, объемных скоростях 600—6000 час$^{-1}$, при различных содержаниях CO, CO_2 и H_2 в исходном газе и отношениях водяной пар / газ в исходной смеси, равных 1,5—2,5. Выведено ур-ние для скорости р-ции $-dP_{CO}/dt = k_1 P_{H_2O}(P_{CO}/P_{CO_2})^{0.5} - k_2 P_{H_2}(P_{CO_2}/P_{CO})^{0.5}$ ... (1), где k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и соответственно обратной р-ций, P_{CO}, P_{CO_2}, P_{H_2}, P_{H_2O} — парц. давления компонентов. Энергия активации равна 17,5 *ккал / моль* при 300—380° и увеличивается до 37,6 *ккал/моль* при понижении т-ры от 300 до 280°. Эксперим. результаты не подтверждают кинетич. ур-ния, предложенного

Н. В. Кульковой и М. И. Темкиным (Ж. физ. химии, 1949, 23, 695) для т-р $> 450°$. Автор считает, что р-ция протекает в чисто кинетич. области ниже 300° и с некоторым влиянием внутренней диффузии при 300—380°.

С. Киперман

11288. Ингибирование каталитического разложения окиси углерода на железе. Чаттерджи, Дас (Inhibition of iron-catalysed decomposition of carbon monoxide. Chatterjee B., Das P. P.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (**B—C**) **15**, № 7, B412—B413 (англ.)

Обнаружено ингибирующее действие $HgCl_2$, $K_4Fe(CN)_6$, FeS и S на р-цию $2CO = CO_2 + C$, катализируемую железом. Указанные в-ва смешивались в определенных соотношениях с Fe_2O_3, и над смесью в течение 2 час. при 550° пропускалась CO. Скорость р-ции определялась по весу отложившегося C. Замедление р-ции зависит от природы и кол-ва ингибитора. Взятые в-ва по их отравляющему действию можно расположить следующим образом: $S > FeS > HgCl_2 > K_4Fe(CN)_6$. Наиболее сильный ингибитор S полностью отравляет катализатор уже в кол-ве 0,25% от его веса. По мнению авторов, возможно использовать твердые ингибиторы каталитич. разложения CO на железе для предохранения футеровки доменных печей от разрушения при отложении C.

В. Фролов

11289. Каталитическая гидрогенизация окиси и двуокиси углерода на стали. Смит, Уайт (Catalytic hydrogenation of carbon monoxide and dioxide over steel. Smith Buford D., White Robert R.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 1, 46—54 (англ.)

Р-ции $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ и $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$ проводились в присутствии стальных катализаторов в форме шариков диам. 3,2 *мм*, в проточной системе при 454—673° и давл. (P) 5—30 *атм*. С повышением т-ры наблюдалось увеличение скорости р-ции v (особенно резкое между 496 и 552°). v увеличивается с повышением P с резким подъемом при 10 *атм*. Отложение углерода на катализаторе, интенсивное при $P < 10$ *атм*, уменьшается при повышении P. С увеличением содержания CO в смеси от 15 до 38% выход CH_4 растет, достигая 31%. При добавлении CH_4 или CO_2 v снижается. Степень превращения CO в CH_4 падает с увеличением содержания CO в смеси $> 30\%$, а также с возрастанием объемной скорости. В изученных условиях параллельно протекает и р-ция $2CO = CO_2 + C$. Предварительная обработка катализатора путем полировки его поверхности, карбонизации, азотирования или декарбонизации не дала ощутимых эффектов.

С. Киперман

11290. Окисление бензидина на металлической платине. Краузе, Герман (Die Benzidinreaktion des Platinmetalls. Krause Alfons, Hermann Anastazja), Bull. Soc. amis sci. et lettres Poznań, 1954—1955 (1956), **B13**, 147—154 (нем.; рез. русс.)

Окисление бензидина 0,6%-ным р-ром H_2O_2 на Pt протекает лишь при добавлении р-ра CH_3COOH (**I**), конц-ия которого $\geqslant 0{,}005$ н. Интенсивность окраски образующегося бензидинового голубого увеличивается с ростом конц-ии H^+. В слабокислой среде (0,005 н. **I**) содержание в 0,1 *мл* 6,75 $\gamma HgCl_2$, 3,25 γKCN, 13 γNa_2S, 17 γAs_2O_3 или 8,4 *мг* NaF отравляют р-цию окисления бензидина на Pt. Предполагается, что р-ция протекает с участием HO_2-и HO-радикалов или же в результате деформации H_2O_2-молекул, обусловленной сродством Pt к H-атомам.

М. Сахаров

11291. Окисно-алюминиевый катализатор. I. Каталитическая активность при полимеризации этилена. Сиба, Этигоя. II. Адсорбция аммиака, воды и пиридина на окисно-алюминиевом катализаторе при высокой температуре. Этигоя (アルミナ觸媒に關する研究. 第1報. エチレンの重合接觸能について. 斯波忠夫, 越後谷悦郎. 第2報. アンモニア, 水およびピリジンの高温吸着について. 越後谷悦郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 9, 1046—1049; 1049—1053 (япон.)

I. Изучена полимеризация C_2H_4, в присутствии Al_2O_3 катализатора при 260° и начальном давл. 290—300 *мм* рт. ст. Катализатор, нагревавшийся в процессе приготовления выше 470° в вакууме, показал заметную каталитич. активность. Определена кажущаяся энергия активации полимеризации C_2H_4, равная 19 *ккал/моль*.

II. Изучена дегидратация Al_2O_3 при нагревании в вакууме в температурном интервале 25—860°. Большая часть воды удаляется при нагревании до т-р $\leqslant 460°$. Изучена адсорбция NH_3, H_2O и пиридина при 260° на катализаторе, предварительно прокаливавшемся в вакууме при различных т-рах. Адсорбция увеличивается с повышением т-ры предварительной прокалки. Наблюдается почти полный параллелизм между каталитич. активностью катализатора по отношению к полимеризации этилена и кол-вом адсорбированного пиридина.

Chem. Abstrs, 1955, 50, № 5, 3049 T. Katsurai.

11292. О роли меди в реакции между хлористым этилом и кремнием. Андрианов К. А., Голубцов С. А., Трофимова И. В., Денисова А. С., Турецкая Р. А., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 3, 465—468

Изучено влияние содержания Cu в кремне-медных сплавах на их взаимодействие с C_2H_5Cl (**I**); среди продуктов р-ции обнаружены $C_2H_5SiHCl_2$, $C_2H_5SiCl_3$, $(C_2H_5)_2SiHCl$, $(C_2H_5)_2SiCl_2$ (**II**) и ряд жидких и газообразных продуктов. Каталитич. активность сплавов оценивалась по содержанию в продуктах р-ции **II**, образование которого протекает по наиболее выгодной р-ции: $2C_2H_5Cl + Si \rightarrow (C_2H_5)_2SiCl_2$, не связанной с потерей органич. радикалов. С уменьшением содержания Cu в сплаве с 70 до 5% содержание **II** в продуктах р-ции возрастает от 20 до 45—50%. Показано, что падение каталитич. активности сплавов при большом содержании Cu вызвано не термич. распадом продуктов (который в условиях синтеза незначителен), а каталитич. разложением **I** в присутствии Cu по р-ции $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$ и последующими р-циями: $C_2H_5Cl + 2HCl + Si \xrightarrow{Cu} C_2H_5SiCl_3 + H_2$ и $2C_2H_5Cl + 4HCl + Si \xrightarrow{Cu} 2C_2H_5SiHCl_2 + H_2$.

О. Крылов

11293. О каталитическом гидрировании пиридина. Шуйкин Н. И., Тулупов В. А., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 3, 73—79

Изучено гидрирование пиридина в струевых условиях при объемной скорости 0,1 час.$^{-1}$ на скелетном Ni-катализаторе (полученном из сплава 73% Al + 27% Ni), обладающем избытком H_2. Показано, что наряду с пиперидином образуются 1-аминопентан, пиррол, α-, β- и γ-пиколины и α-аминопиридин. Предложен механизм образования побочных продуктов р-ции через группы: CH_2, CH_3^+, NH_2^+, $C_5H_4N^+$ и атомы H.

О. Крылов

11294 К. Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. [Сб. статей. Отв. ред. **Налбандян А. Б., Эмануэль Н. М.**] М., АН СССР, 1955, 210 стр., илл., 12 р. 40 к.

11295 К. Оптические методы измерения температуры пламен. Соболев Н. Н. Тр., Физ. ин-та АН СССР, 1956, 7, 159—229

11296 Д. Кинетическое исследование термического разложения озона. Сатфен (Kinetic study of the thermal decomposition of ozone. Sutphen William Theodore. Doct. diss. Stanford Univ.,

1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2033—2034 (англ.)

Изучалась кинетика термич. разложения O_3 в смеси с O_2 и CO_2 в сосуде из пирекса при 25—115° и начальном давлении: O_3 10—125 *мм* рт. ст.; O_2 20 *мм* рт. ст. — 6 *атм*; CO_2 0,25—6 *атм*. Найдены энергии активации (*ккал/моль*, первая цифра в скобках) и предэкспоненциальные множители (*см*^{3}*моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$, вторая цифра) соответствующих стадий р-ции: $O_3 + M \rightarrow O_2 + O + M$ (29,9); $O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$ (5,3); $O + O_3 \rightarrow 2O_2$ (2,2; $1{,}7 \cdot 10^{11}$); $O_3 + O_3 \rightarrow 3O_2$ (17,3; $4{,}3 \cdot 10^{11}$). Л. Постников

11297 Д. **Исследование некоторых вопросов кинетики процесса хлорирования окиси магния в расплаве хлористых солей. Серебрякова А. В.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т металлургии АН СССР, М., 1956

11298 Д. **Радиохимические исследования реакций изотопного обмена различных серных кислот и соединений серы с применением изотопов легких элементов. Визендангер** (Radiochemische Untersuchungen isotopicsher Austauschreaktionen verschiedener Schwefelsäuren und — Verbindungen unter Verwendung eines Leitisotops. Wiesendanger Hans Ulrich David. Diss. techn. Wiss. ETH Zürich, 1955, 58 S., ill.), Schweiz. Buch, 1955, B 55, № 5, 228 (нем.)

11299 Д. **Некоторые вопросы горения двухфазной системы жидкость + пар. Селиванов Е. Д.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Одесск. ун-т, Херсон, 1956

11300 Д. **Кинетика дегидратации некоторых кристаллогидратов. Сакович Г. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Томский ун-т, Томск, 1956

11301 Д. **Исследования в области кинетики и механизма каталитических процессов на двуокиси марганца. Брунс Б. П.**, Автореф. дисс. докт. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1956

11302 Д. **Адсорбция водорода на конденсированных слоях металлов. Кавтарадзе Н. Н.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1956

11303 Д. **Каталитический синтез перекиси водорода из элементов на палладии. Поспелова Т. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1956

11304 Д. **Исследование вопросов кинетики и реакционной способности при алкилировании ароматических соединений в присутствии хлористого алюминия. Лебедев Н. Н.** Автореф. дисс. докт. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета. Л, 1956

11305 Д. **Кинетика превращений индивидуальных углеводородов в присутствии алюмосиликатного катализатора. Казанская А. С.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. нефт. ин-т, М., 1956

См. также: раздел *Производство катализаторов и сорбентов* **и рефераты**: Реакционная способность и строение 10832, 10833, 10905 — 10907, 11570, 11576, 11577, 11579, 11580, 11590, 11596, 11639, 11731. Кинетика и механизмы р-ций 10845, 10856, 11163, 11306, 11574, 11578, 11581—11583, 11595, 11597, 11598, 11601, 11603, 11619, 11936, 11939, 11940, 11942, 11943. Гетерогенный катализ, органич. 11602, 11613—11615, 11623, 11677, 11689, 11753. Др. вопр. 11774

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

11306. **Фотосенсибилизированная ртутью реакция циклооктатетраена. Ямадзаки, Сида** (Mercury photosensitized reaction of cyclo-octatetraene. Yamazaki Hideo, Shida Shoji), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1278—1279; Erratum, J. Chem. Phys., 1956, 25, № 4, 800 (англ.)

При фотосенсибилизированной ртутью р-ции (1) циклооктатетраена C_8H_8 (I) и при прямой фотохим. р-ции (2), протекающих под действием резонансной линии Hg, образуются ацетилен, бензол, полимер, жидкость оранжевого цвета (изомер I) и следы стирола. Зависимость скорости разложения от начального давления I проходит через максимум в случае (1) и постепенно возрастает в случае (2). Квантовый выход разложения Ф при возрастании давления уменьшается в случае (1) и проходит через максимум в случае (2). Предложен механизм р-ции: $Hg\ (^3P_1) + C_8H_8 \rightarrow C_8H_8^*$ (триплет) $+ Hg\ (^1S_0)$, $C_8H_8^*$ (триплет) $\rightarrow C_2H_2 + C_6H_6$, C_8H_8 (триплет) $+ C_8H_8 \rightarrow \rightarrow 2C_8H_8$ (или изомер I). Для исследованного интервала давлений I (до 5 *мм* рт. ст.) справедливо кинетич. ур-ние для Ф, выведенное методом стационарных конц-ий. В случае (2) давление, соответствующее максимальному Ф, найдено путем дифференцирования кинетич. ур-ния. Поперечное сечение для тушения возбужденного атома ртути молекулой I равно ~ 62 A^2.

И. Верещинский

11307. **Сравнение сенсибилизированной ртутью реакции циклооктатетраена с прямой фотохимической реакцией. Ямадзаки, Сида** (シクロオクタテトラエンの水銀 光増感反應. 直接光化學反應との比較. 山崎秀郎,志田正二), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 3, 500—504 (япон.)

См. пред. реф.

11308. **Первичный процесс реакции окисления бензальдегида, сенсибилизированной метиленовой синей и антрахиноном. Гришкун Е. В., Бородин Э. С.**, Mokslo darbai. Vilniaus valst. univ. Mat., fiz. ir chem. mokslų ser.; Уч. зап. Вильнюсск. ун-та. Сер. матем., физ. и хим. н., 1956, 5, 79—89

При сенсибилизированной метиленовой синей (I) фотохим. (λ 590—760 *мμ*) р-ции окисления бензальдегида (II) молекулярным кислородом образуется лейкооснование красителя. I ингибирует темновое окисление II. Высказано предположение, что первичный процесс сенсибилизации заключается в дегидрировании молекулы II возбужденной молекулой I, в результате чего образуются радикалы $C_6H_5\dot{C}$, инициирующие цепи при окислении II. Ингибирующее действие I, по-видимому, обусловлено взаимодействием I с реакционноспособными промежуточными продуктами окисления II. Антрахинон тоже сенсибилизирует окисление II при облучении светом, проходящим через р-р $KMnO_4$, причем антрахинон не обнаруживает ингибиторных свойств. В результате первичного процесса сенсибилизации образуется антрагидрохинон. Авторы считают, что ксантеновые красители (эозин, акридиновый желтый и т. д.) не сенсибилизируют окисление II вследствие неспособности их к р-ции дегидрирования в первичном акте сенсибилизации.

Г. Королев

11309. **Долгоживущие состояния в фотохимических реакциях. I. Фотовосстановление эозина. Остер, Эйделман** (Long-lived states in photochemical reactions. I. Photoreduction of eosin. Oster Gerald, Adelman Albert H), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 5, 913—916 (англ.)

Изучался механизм фотовосстановления Na-соли эозина Y (I) аллилтиомочевиной (II). Р-р в фосфатном буфере (pH 7,0), освещался через интерференционный светофильтр с λ(макс.) = 518 *мμ*. Присутствие O_2 сильно тормозит р-цию, поэтому через р-р пропускался N_2. Измерения фотовыцветания и флуоресценции производились фотоэлектрически. Скорость выцветания (*R*) пропорциональна интенсивности поглощенного света.

Обратная величина квантового выхода фотореакции 1/Ф линейно зависит от обратной величины конц-ии II. Ф (макс.) = 0,092. Исследование тушения флуоресценции красителя I аллилтиомочевиной показало, что флуоресцентное состояние молекулы I не может быть ответственным за фотореакцию. Высказано предположение, что долгоживущее триплетное (фосфоресцентное) состояние I вступает в р-цию с молекулой II. Выход фотореакции уменьшается с ростом конц-ии I, а также в присутствии солянокислого *п*-фенилендиамина и KJ, что объясняется дезактивацией возбужденных молекул I в триплетном состоянии. Определенное из кинетич. данных время жизни фосфоресцентного состояния I равно $\sim 10^{-4}$ сек. В. Ермолаев

11310. Фотохимические исследования с твердыми углеводородными растворителями при низких температурах. Соуден, Дейвидсон (Photochemical studies with rigid hydrocarbon solvents at low temperatures. Sowden Ronald G., Davidson Norman), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 7, 1291—1294 (англ.)

Разбавленные $<10^{-3}$ *М* р-ры в-в в смеси изопентан — 3-метилпентан (5 : 1) охлаждались до 77°K и в виде твердых прозрачных стекол облучались УФ-излучением Hg-дуги высокого давления. Ацетофенон и дифенилртуть не разлагаются в этих условиях, но разлагаются при облучении при комнатной т-ре. Тетраметилтетразен $(CH_3)_2N-N=N-N(CH_3)_2$ полностью разлагается при облучении, полоса поглощения при 273 *мμ* исчезает и частично регенерируется при плавлении р-ра. Облучение S_2Cl_2 приводит к полной диссоциации, исчезновению полосы поглощения при 264 *мμ* и появлению новой полосы поглощения при 237 *мμ*, возможно, SCl. Отмечено, что спектр поглощения, ранее приписываемый SCl_2, в действительности принадлежит присутствующему S_2Cl_2. Описаны изменения спектров поглощения, происходящие при облучении бромаля, бромпикрина и брома. Облучение 10^{-4} *М* р-ра йода не сопровождается исчезновением желтой окраски в противоположность прежним наблюдениям (РЖХим, 1957, 7516). И. Верещинский

11311. Обратимое образование и исчезновение окрасок путем облучения при низких температурах. Фотохимическая модель памяти. Хиршберг (Reversible formation and eradication of colors by irradiation at low temperatures. A photochemical memory model. Hirshberg Yehuda), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2304—2312 (англ.)

Действие УФ-излучения λ365 *мμ* на разб. 10^{-5}—10^{-4} *М* р-ры индолинспиропирана (I), 5-метоксииндолинспиропирана (II) (в I R = H, в II R = CH_3O), N-метилакридинспиропирана (III) и 4,4′-диметилбиантрона (IV) приводит к появлению интенсивной окраски в видимой

CH_3 CH_3 R O N CH_3 I, II CH_3—N O III

области спектра. Облучение проводилось при 163—203°K в р-рителях разной полярности (смеси $C_2H_5OH + CH_3OH$, $C_2H_5OH + CH_3C_6H_5$, метилциклогексан-петр. эф. и др.). Последующее облучение видимым светом (λ 405—571 *мμ*) вызывает исчезновение окраски. Циклы появления и исчезновения окраски могут повторяться многократно. На появление окраски и скорость ее исчезновения в случае соединений I, II, и III заметно влияют добавки к-ты и щелочи. Соединение II имеет менее, а III более основной характер, чем I. Поэтому полярность среды влияет на поведение ионной окрашенной формы, возникающей при разрыве связи C—O спиропирана. В случае р-ра IV в смеси $C_2H_5OH + CH_3C_6H_5$ присутствие к-ты не влияет на образование окраски, и хим. механизм появления и исчезновения окраски, возможно, связан с образованием пространственных изомеров биполярного характера. Обсуждается возможность использования обратимых изменений окраски для сохранения очень коротких сигналов в счетных устройствах. И. Верещинский

11312. Метастабильные состояния фотовозбужденного яичного альбумина и его составных частей. Гроссуэйнер (Metastable states of photoexcited ovalbumin and constituents. Grossweiner L. I.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1255—1256 (англ.)

Действию коротких (30 μсек) световых вспышек, даваемых импульсной ксеноновой лампой (37,5 *μф*, 10 *кв*), подвергались насыщ. Не водн. р-ры яичного альбумина (I) (0,15% р-р) аминокислот: 0,001% L-цистин, 0,2% L-гистидин, 0,2% DL-фенилаланин, 0,005% L-тирозин (II) и 0,004% DL-триптофан (III), пептидов (0,03% глицил-L-тирозин, 0,01% глицил-L-триптофан и 0,05% глицилглицил глицин), а также индола (0,008% р-р) и фенола (0,012% р-р). В спектрах поглощения I, II, III, индола и фенола обнаружены полосы поглощения в видимой и ближней УФ-областях спектра, время жизни которых ~100 μ сек. Спектр поглощения промежуточных продуктов, образующихся при облучении насыщ. воздухом р-ров I, II, и III, идентичен спектрам, возникающим в насыщ. гелием р-рах этих же в-в. Предположено, что широкая полоса в зеленой области спектра и резкая полоса при 410 *мμ* вызваны возбуждением соответственно индольной и фенольной групп. И. Верещинский

11313. Светочувствительность хромированных коллоидов. Джоргенсен, Бруно (The sensitivity of bichromated colloids. Jorgensen George, Bruno Michael), Lithogr. J., 1956, **40**, № 12, 12—15 (англ.)

Обзор. А. Хейнман

11314. Выход ферросульфатного радиационного дозиметра. Улучшенное катоднолучевое определение. Шулер, Аллен (Yield of the ferrous sulfate radiation dosimeter: an improved cathode-ray determination. Schuler Robert H., Allen Augustine O.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 56—59 (англ.)

Определен выход окисления Fe^{2+} в 0,8 н. H_2SO_4 (*G*) катодными лучами с энергией 2 *Мэв* (генератор Ван-де-Граафа). При вычислении поглощенной энергии введены точные поправки на обратное рассеяние и перенос заряда. Поглощение энергии в окнах ячейки определено экспериментально. Кол-во Fe^{3+} определялось спектрофотометрически. *G* равен $15{,}45 \pm 0{,}11$ молекул на 100 *эв* и не зависит ни от конц-ии Fe^{2+} в пределах 1—10 *мМ*, ни от интенсивности излучения в пределах $0{,}1$—$2 \cdot 10^6$ *рентген/сек.* Л. Рыбин

11315. Реакции горячих радикалов при фотолизе паров йодистого метила. Сауффи, Вильямс, Хамилл (Hot radical reactions in the photolysis of methyl iodide vapor. Souffie Robert D., Williams Russell R., Hamill William H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 917—920 (англ.)

Изучался фотолиз CH_3J, инициируемый радиацией 2537Å при 0°—50° и давл. 50—200 *мм* рт. ст. Наблюдаемое постоянство скорости образования CH_4 во времени, ее независимость от т-ры и уменьшение при добавлении нереагирующих газов подтверждают точку зрения, что CH_4 в этих условиях является продуктом только р-ции горячих радикалов CH_3. Аналогичные эксперименты показали, что образование C_2H_6 лишь частично обуслов-

лено р-цией горячих радикалов, скорость которой составляет 7,5% от скорости образования CH_4. Используя HJ в качестве актинометра, авторы определили квантовые выхода $\Phi_{CH_4} = 0,0048 \pm 0,0005$ и $\Phi_{J_2} = \Phi_{C_2H_6} = 3,6 \cdot 10^{-4}$. Подтверждено наблюдавшееся ранее (РЖХим, 1955, 45534) инициирование р-ции $J_2 + CH_4$ радиацией 1849A. Л. Постников

11316. **Жидкие сцинтилляторы. Сравнение величины импульсов первичных растворенных веществ. Хейс, Отт, Керр, Роджерс** (Pulse heighr comparison of primary solutes. Hayes F. Newton, Ott Donald G., Kerr Vernon N., Rogers Betty S.), Nucleonics, 1955, **13**, № 12, 38—41 (англ.)

С помощью фотоумножителя сравнивается интенсивность люминесценции (Л) р-ров 102 различных органич. в-в в толуоле под действием электронов внутренней конверсии CS^{137} с энергией 624 *кэв*. Конц-ии р-ров (1—10 *г/л*) соответствуют максим. интенсивности Л. Из сопоставления Л изученных в-в следует, что молекулы, содержащие 3—4 ароматич. кольца. напр. кольца бензола, нафталина, фурана, пиррола, оксазола, 1,3,4-оксадиазола, пиридина, индола, бензоксазола, сильно флуоресцируют. Молекулы, содержащие кольца тиофена, тиазола, 1,3,4-тиадиазола, пиразина, пиридазина и бензотиазола, флуоресцируют очень слабо. Введение в кольцо Br, Cl, NO_2 и OH-групп снижает Л. Используя для собирания света Л на катоде фотоумножителя рефлекторы из Al и TiO_2 (Al отражает свет почти всех длин волн, TiO_2 отражает свет с $\lambda > 4000$ A), авторы определяют, в какой области спектра преимущественно флуоресцирует каждое в-во. В. Кронгауз

11317. **Замечания по поводу критического периода и коэффициента Шварцшильда в фотографическом процессе. Сток** (Remarks on the critical time period and the Schwarzschild exponent in photographic processes. Stock Jurgen), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 1, 17—21 (англ.)

Теоретически рассмотрен процесс образования устойчивого субцентра скрытого изображения при условии, что для этого необходимы два световых кванта и что время между поглощением этих квантов эмульсионным кристаллом не превышает некоторого крит. значения. Процесс описывается с помощью схемы с тремя энергетич. уровнями — основным, промежуточным нестабильным и более высоким стабильным. При двухступенных переходах через промежуточный уровень до зерен, соответствующих высшему уровню, равна 1-exp $(-f'I^2t)$, что согласуется с эффектом Шварцшильда. Таким же методом рассмотрено образование субцентров при прерывистом освещении и получены кривые, поддающиеся эксперим. проверке. Дана схема расчета для случая, когда в течение крит. периода поглощается более 2 квантов. Расчет образования проявляемого центра из субцентра доведен до получения кривой невзаимозаместимости (изоопаки). А. Картужанский

11318. **Зависимость почернения фотографической эмульсии от энергии β-излучения. Розкош, Петржилка** (Závislost černání fotografické emulse na energii záření β. Rozkoš Miroslav, Petržílka Václav), Českosl. časop. fys., 1956, **6**, № 3, 287—295 (чеш.); Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 3, 237—245 (рез. англ.)

11319. **Новейшие успехи научной фотографии. Глафкидес** (Les récents progrès de la science photographique. Glafkidès Pierre), Photographe, 1956, **46**, № 872, 401—405; Photo — cinema. 1956, nov., 243—244 (франц.)

11320. **Адсорбция как фактор, влияющий на скорость фотографического проявления. Джеймс, Ванселоу** (Adsorption as a factor in the rate of photographic development. James T. H., Vanselow W.), Photogr. Engng, 1955, **6**, № 3, 183—189 (англ.)

Обзор. Библ. 19 назв. А. Хейнман

См. также: Фотохимия 11602, 11945

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

11321. **Термодиффузия в конденсированной фазе. Новое экспериментальное устройство для измерения коэффициента Сорэ. Томас** (Thermodiffusion en phase condensée. Nouveau dispositif expérimental, pour la mesure du coefficient de Soret. Thomas G.) J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 4, 407—411 (франц.)

Предложена эксперим. установка для измерения коэфф. Сорэ (S_T) (т. е. отношения коэфф. термодиффузии D' к коэфф. диффузии D), применимая и для весьма малых D, вплоть до 10^{-8} *см²/сек*. Исследуемый р-р ламинарно протекает между двумя параллельными пластинами с зазором 10^{-2} *см*, образующими «кювету»; в зазоре создается градиент т-ры. При помощи специального разделителя р-ры из нижней и верхней половин попадают в 2 приемных сосуда, после чего определяют коэфф. обогащения, являющийся мерой S_T. Малая толщина зазора обеспечивает возможность работы при малых D и исключает всякие конвекционные искажения. Выведены основные ур-ния термодиффузии в жидкости, текущей между пластинами; рассчитано время установления равновесия и приведен расчет основных параметров прибора. Приведены предварительные результаты исследования эффекта Сорэ и смеси нитробензола и *н*-гексана. С. Френкель

11322. **Термоэлектрический эффект в растворах электролитов. II. Расчет абсолютных энтропий переноса. Леман, Лепутр** (Effet thermoélectrique on solutions électrolytiques. II.— Calcul des entropies absolues de transport. Leman Gérard, Lepoutre Gérard), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 10, 765—770 (франц.)

На основании ранее опубликованных (сообщ. I РЖХим, 1956, 57609) результатов методом Темкина и Хорошина (Ж. физ. химии, 1952, **26**, 500) для расчета абс. энтропии S_e^* переноса электронов в металле показано, каким образом можно рассчитать S_i^* переноса ионов в водн. р-ре по термо-э. д. с. термобатарей. Отмечено, что вычисленные значения обычных энтропий ионов в р-ре в случае H^+, Na^+, Cl^-, K^+, Br^- всегда превосходят эксперим. в среднем на 15—20 *кал/град*. Расхождение объясняется сольватацией ионов, поскольку энтропия молекулы воды как раз того же порядка (16,75 *кал/град*). Вычисленные значения S_i^* примерно вдвое ниже эксперим., что, по-видимому, связано с дегидратацией сольватированного иона в момент начала миграции.

С. Френкель

11323. **Исследование эффекта Сорэ в ионных растворах. I. Оптический метод и результаты для KCl. Шаню, Ленобль** (Étude de l'effet Soret dans les solutions ioniques. I. Méthode optique et résultats pour ClK. Chanu Jacques, Lenoble Jacqueline), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 4, 309—315 (франц.)

Приведена принципиальная схема измерения распределения кон-ции в бинарных р-рах, возникшего в результате эффекта Сорэ. Схема основана на применении метода интерференционных полос Юнга для непосредственного измерения градиента показателя преломления в направ-

лении градиента т-ры. Подробно изложена теория метода и приведены результаты измерений для KCl при 8 конц-иях 1—3,5 н. Показано, что в этом интервале выполняется закон экспоненциального изменения конц-ии со временем и рассчитаны коэфф. термодиффузии и коэфф. Сорэ (S_T); последние оказываются того же порядка, что у Таннера (РЖХим, 1954. 42768), но с более выраженной концентрационной зависимостью. Отмечено, что S_T существенно зависит от т-ры. С. Френкель

11324. **Физико-химическое исследование водно-диоксановых растворов. IX. Водно-диоксановые растворы серной кислоты. Меженный Я. Ф.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 8, 2149—2150

Измерена уд. электропроводность $\varkappa$ и эквивалентная электропроводность λ 0,1 и 0,01 н. р-ров H_2SO_4 в водно-диоксановых смесях с диэлектрич. постоянной (ДП) 12 и 37 в интервале 15—45°. Электропроводность р-ров тем больше, чем больше воды содержит р-ритель. При 25° и ДП = 12 для 0,1 и 0,01 н. р-ров λ равна 6,328 и 9,156; с увеличением ДП до 37 λ возрастает соответственно до 51,84 и 48,75. С ростом т-ры при ДП = 12 $\varkappa$ растет линейно, а при ДП = 37-нарастание $\varkappa$ более интенсивно, но не так равномерно. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 383. И. Слоним

11325. **Ионные реакции в абсолютном диэтиловом эфире в качестве растворителя. II. Кондуктометрическое титрование литий-алюмогидридом некоторых органических и неорганических соединений в абсолютном эфире. Яндер, Крафчик** (Ionenreaktionen in absolutem Diäthyläther als Lösungsmittel. II. Konduktometrische Titrationen von einigen organischen und anorganischen Verbindungstypen mit Lithiumaluminiumanhydrid in absolutem Diäthyläther. Jander Gerhart, Kraffczyk Karl), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1-6, 217—229 (нем.)

Ранее описанным методом (сообщ. I РЖХим, 1956, 74486) в атмосфере азота без доступа кислорода и влаги изучено кондуктометрич. титрование р-ров $(CH_3)_2CO$, $CH_3COOC_2H_5$, CH_3CN, CH_3CONH_2, $C_6H_5NO_2$, $AgClO_4$, $GaBr_3$ в диэтиловом эфире при помощи $LiAlH_4$ и р-ра $LiAlH_4$ в диэтиловом эфире при помощи ZnJ_2. На кривых кондуктометрич. титрования (ККТ) наблюдаются четко выраженные точки излома, соответствующие определенным ионным р-циям, которые сопровождаются во многих случаях образованием труднорастворимых соединений. На основе анализа ККТ предложены ур-ния, описывающие взаимодействие $LiAlH_4$ с вышеперечисленными в-вами. Авторы считают метод кондуктометрич. титрования более эффективным по сравнению с химич. методами для детального изучения механизма р-ций восстановления в р-рах диэтилового эфира при помощи $LiAlH_4$. Н. Хомутов

11326. **Изучение влияния нейтральных солей на кислотный гидролиз этилацетата. Гофман, Кочарди** (Sóhatás vizsgálata etilacetát savas hidrolízisénél. Hoffmann Pál, Kocsárdi Sándor), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 10, 289—295 (венг.; рез. нем.)

Влияние нейтр. солей на кислотный гидролиз этилацетатов исследовано с учетом коэфф. активности солей и характеристич. термодинамич. функций. На основании ранее предложенного механизма гидролиза (Roberts J., Urey H. C., J. Amer. Chem. Soc., 1939. **61**, 2584) приведено ур-ние скорости р-ции, преобразованием которого получено новое ур-ние, объясняющее солевой эффект. Измерением э. д. с. определены средние значения коэфф. активности $NaClO_4$ и Na_2SO_4, а также значения $k / f_{(соли)}$, которые при одинаковой т-ре примерно равны. Отмечено, что ΔG^* не зависит от т-ры и конц-ии, а присутствие нейтр. солей влияет на величины ΔH^* и ΔS^*. Ф. Маршак

11327. **Электропроводность, вязкость и плотность паров для некоторых солей в броме при 25°. Мерсьер, Краус** (Conductance, viscosity and vapor density for several salts in bromine at 25°. Mercier Philip L., Kraus Charles A.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1956, **42**, № 8, 487—498 (англ.)

Измерены эквивалентная электропроводность Λ и вязкость η при 25° р-ров в броме комплексов, образуемых бромом и алкилзамещ. четвертичными аммониевыми солями: (*изо*-$C_5H_{11})_3NHCl \cdot Br_2$ (I) и $(CH_3)_3NHBr \cdot Br_2$ (II), а также упругость пара над бромными р-рами I, II, $(C_4H_9)_4NBr \cdot Br_2$ (III) и $(CH_3)_3NHCl \cdot Br_2$ (IV). Для I и II в Br_2 Λ проходит через максимум — соответственно 4,26 и 37,0 при молярных долях $x = 0{,}075$ и 0,11. Для расплавленных I и II при $x = 1$ Λ равна, соответственно 0,075 и 7,45. η расплавов I и II ($x = 1$) в 620 и 27 раз выше, чем η Br_2 ($9{,}435 \cdot 10^{-3}$ *пуаз*); высокая вязкость I связана с присутствием большого триизоамиламмониевого иона. В 1,0 *M* р-ре относительные вязкости I—IV равны, соответственно 3,4; 1,7; 3,9; 1,6. Максимум Λ объясняется быстрым ростом η с конц-ей. Анализ $\Lambda\eta$ показывает, что в расплавленном состоянии изученные соли полностью диссоциированы. Электропроводность $\overline{Br} \cdot Br_2$ в Br_2 в 4 раза выше, чем иона $\overline{Cl} \cdot Br_2$, что связано с возможностью передачи заряда у $\overline{Br}Br_2$ благодаря такому же механизму, как у OH^- в воде. При разбавлении р-ра II Λ уменьшается. Степень ионизации уменьшается при уменьшении конц-ии и, по-видимому, проходит через минимум при малых конц-иях. Упругость пара над р-рами I—IV значительно ниже, чем соответствует закону Рауля, что свидетельствует об образовании высших комплексов солей с Br_2. И. Слоним

11328. **Измерение поверхностной электропроводности. Ван-Рюттен** (Mesure de la conductivité superficielle. Van Rutten Fernand), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 19, 1887—1889 (франц.)

Измерена электропроводность водн. р-ров с HCl и KCl в тонких камерах (миним. толщина 7,6 μ), состоящих из двух оптич. стеклянных или кварцевых пластин, разделенных пропарафинированной полоской слюды с прорезанным каналом. Сопротивление камер определялось мостом переменного тока, соединенного с камерой двумя электродами, которые погружались в находящийся в канале электролит. Установлено, что величина поверхностной электропроводности не зависит от наложенного переменного напряжения (1—12 *в*), размера камер и конц-ий р-ров (от 10^{-5} до 10^{-3} *M*), а зависит только от материала камеры и природы электролита. Е. Зорина

11329. **Диффузия смесей сахаров в водном растворе. Саини, Броветто** (Diffusione di miscele di zuccheri in soluzione acquosa. Saini Guido, Brovetto Piero), Atti Accad. sci. Torino. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1952—1953, **87**, № 1, 302—309 (итал.)

Коэффициенты диффузии (Д) измерены в водн. р-рах при 20° в приборе Антвейлера со спец. кюветой. Найденные значения Д для сахарозы, фруктозы, глюкозы и рафинозы при кон-ции 5; 9,8; 7,7 и 9,1 *M* равны соответственно 0,390; 0,502; 0,485; 0,310 *см²/сутки*. Также изучена диффузия двойных смесей: глюкозы и сахарозы, рафинозы и фруктозы и сахарозы и фруктозы в водн. р-рах. Отмечно, что при диффузии двойных смесей можно на основании значения Д отдельных компонентов смеси рассчитать изменение конц-ии. Для тройных смесей (глюкоза, сахароза, рафиноза) такой расчет дает неудовлетворительные результаты. В. Михайлов

11330. Молекулярные взаимодействия органических веществ в водном растворе. Ацетамид и ацетонитрил. Инделли, Панкальди (Interazioni molecolari di sostanze organiche in soluzione acquosa. Acetammide e acetonitrile. Indelli Antonio, Pancaldi Gabriella), Ann. chimica, 1956, **46**, № 5-6, 387—395 (итал.)

Криоскопическим методом определены коэфф. активности ацетамида и ацетонитрила в воде (РЖХим, 1956, 64458). Конц-ия исследованных р-ров ацетамида изменялась в интервале 0,11 — 0,67 *Мл*, ацетонитрила 0,32—0,55 *Мл*. На основании полученных данных рассчитана работа межмолекулярных сил и установлено, что она является величиной отрицательной. Отмечено, что р-ры ацетамида обладают свойствами, аналогичными свойствам ранее исследованных р-ров тиомочевины, и сравнительно мало отличаются от идеальных р-ров. Для системы вода —ацетонитрил наблюдаются значительные отклонения от закона Рауля, что проявляется в образовании азеотропной смеси с минимумом т-ры кипения. Результаты обсуждены с точки зрения параллелизма между отклонениями от идеальности и величинами дипольного момента и диэлектрич. проницаемости растворенных в-в. Отмечено, что, помимо межмолекулярных сил дипольного характера, следует учитывать также дисперсионное взаимодействие.

В. Михайлов

11331. Гидролиз пентаборана. Шапиро, Уэйсс (Hydrolysis of Pentaborane. Shapiro I., Weiss H. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 6020—6021 (англ.)

Отмечено, что незначительная скорость гидролиза пентаборана при комнатной т-ре объясняется плохой взаимной растворимостью пентаборана и воды. В инертных органич. р-рителях (диоксане), растворяющих оба компонента, скорость гидролиза значительно возрастает. Исследована кинетика р-ции гидролиза путем измерений давления водорода, выделяющегося в результате р-ции $B_5H_9 + 15\ H_2O \rightarrow 5B(OH)_3 + 12H_2$, а также титрованием борной к-ты.

В. Косяков

См. также: Растворимость 11175, 11192, 11198, 11334. Диффузия 11069, 11194, 11410. Структура и св-ва р-ров 10872, 10902, 11333, 11338, 11409. Расплавы 11181, 11336, 11363. Др. вопр. 11224

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

11332. Электропроводность некоторых солей с ионом *трис*-триэтилентетраминникелоата. Дейвис, Оуэн (The conductivity of some salts of the *tris*-triethylenetetrammine-nickel ion. Davies C. W., Owen B. D. R.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 7, 998—1003 (англ.)

При 25° определена эквивалентная электропроводность Λ хлорида (I), сульфата (II) и тетраметафосфата (III) комплексного иона *трис*-триэтилентетраминникелоата $[Ni_2(\text{trien})]_3^{4+}$ (IV). Для соли I + IV зависимость $(\Lambda, \sqrt{c})$ даже при низких *c* ($3{,}3\cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ *г/экв л*) выражается вогнутой линией. Эксперим. данные выражаются ур-нием $\Lambda = 128{,}8 - 225{,}9\sqrt{I}/(1+5{,}7\sqrt{I})$, где *I* — ионная сила р-ра. Из значений Λ_0 и подвижности l_{Cl^-} найдена $l_{IV} = 52{,}5$, откуда, согласно закону Стокса, радиус IV $r = 7{,}0$ Å. Для соли II + IV $\Lambda_0 = l_{II} + l_{IV} = 132{,}5$, причем эту соль можно считать не полностью диссоциированной. По Оствальду, с поправками, вытекающими из ур-ний Онзагера для *l* и Дебая — Гюккеля — для активности, вычислена термодинамич. константа диссоциации $K = 4{,}3\cdot 10^{-5}$ для $c < 10^{-3}$ н. соли III + IV, ведущей себя как слабодиссоциированная соль. Совпадающее значение *K* получается при экстраполяции значений кажущейся константы диссоциации в зависимости от $\sqrt{I}/(1+5{,}7\sqrt{I})$.

А. Городецкая

11333. Эквивалентная электропроводность электролитов в смешанных растворителях. II. Тетраэтиламмонийбромид в системе вода — метанол. III. Тетраэтиламмонийпикрат в системе вода — метанол. Фостер, Эймис. IV. Тетраэтиламмонийпикрат в системе метанол — этанол. Уэртон, Эймис (The equivalent conductance of electrolytes in mixed solvents. II. Tetraethylammonium bromide in the water-methanol system. III. Tetraethylammonium picrate in the water-methanol system. Foster Norman G., Amis Edward S.), IV. Tetraethylammonium picrate in the methanolethanol system. Whorton Rayburn, Amis Edward S.), Z. phys. Chem. 1956 (BRD), 1956, **7**, № 5-6, 360—382; **8**, № 1-2, 9—12 (англ.)

II и III. В продолжение ранее опубликованной работы (сообщ. I, РЖХим, 1956, 42807) при 25, 35 и 45° измерена Λ тетраэтиламмонийбромида (I) и тетраэтиламмонийпикрата (II) в интервале конц-ий *C* $2\cdot 10^{-2}$ — $4\cdot 10^{-5}$ н. в воде, метаноле (III) и их смесях. Для I и II при 25° наклон кривых $(\Lambda, \sqrt{C})$ различен, при 35 и 45° — одинаков, причем для I наклон сильнее отличается от теоретич., вычисленного по ур-нию Онзагера, чем для II. Для I кривая зависимости Λ_0 от мол.% III проходит через минимум при 33% III, не совпадая с максимумом вязкости η смеси вода-III. Для II этот минимум соответствует 27% III и совпадает с максимумом η смеси р-рителей. Кривые (Λ_0, η) имеют одинаковую форму для I и II. Для I кривые $[\Lambda_0, (1/T)]$ пересекаются, тогда как для II они параллельны, что указывает на различие в размерах и сольватации анионов обеих солей. Кривые $[\Lambda_0, (1/D)]$ (*D* — диэлектрич. постоянная) проходят через минимум и сходны для I и II. Постоянство $\Lambda_0\eta$ лучше соблюдается для II, чем для I. Величина $\Delta\Lambda_0 = \Lambda_0^{I} - \Lambda_0^{II} = \Lambda_{0\,Br^-} - \Lambda_{0\,Pi^-}$ (Pi^- — ион пикрата) уменьшается при переходе от воды к III, что указывает на более сильную сольватацию Pi^- водой, чем III. Температурный коэфф. Λ_0 и его изменение в зависимости от состава смеси р-рителей для I больше, чем для II, что указывает на более высокую сольватацию Br^-, чем Pi^-. Значения $(\Delta\Lambda_0/\Delta D)_{\eta,T}$ уменьшаются в ряду NaCl, I, II, что указывает на влияние *D* на Λ_0 в случае малых ионов.

IV. При 25, 35, 45° в интервале конц-ий *C* $1\cdot 10^{-2}$ — $9\cdot 10^{-5}$ н. определена Λ II в III, этаноле (IV) и их смесях. Наклон прямых $(\Lambda, \sqrt{C})$ сильно отличается от вычисленного по ур-нию Онзагера, что объясняется низкой диэлектрич. постоянной *D* р-рителей. Произведение $\Lambda_0\eta$ имеет постоянную величину. Зависимости Λ_0 от $1/\eta$, $1/D$ и $1/T$ прямолинейны. Полученные результаты объясняются тем, что смеси III и IV, как подчиняющиеся закону Рауля, могут считаться идеальными р-рителями.

А. Городецкая

11334. Растворимость сульфата серебра в сернокислотной среде при высоких температурах. Явления, происходящие на электроде Ag/Ag_2SO_4. Лицке, Стаутон (The solubility of silver sulfate in sulfuric acid media at high temperatures. Effects on the silver, silver sulfate electrode. Lietzke M. H., Stoughton R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3023—3025 (англ.)

С целью дальнейшего изучения вопроса о работе электрода сравнения Ag/Ag_2SO_4 при высоких т-рах (РЖХим, 1954, 46162) растворимость Ag_2SO_4 (I) в воде

и в 0,1; 0,5 и 1,0 *Мл* H_2SO_4 при 25—250° определялась экспериментально и рассчитывалась теоретически с использованием данных по растворимости I в воде и зависимости константы диссоциации HSO_4^- от т-ры. Растворимость растет с повышением т-ры и увеличением конц-ии H_2SO_4. Приводятся 2 ряда вычисленных величин растворимости: с поправкой на изменение ионной силы и без поправки. За исключением точки для 0,1 *Мл* H_2SO_4 и 200°, первые больше опытных величин, а вторые — меньше. И. Киселева

11335. **Применение гидрата окиси кальция в качестве стандарта pH в сильнощелочной области. Бейтс, Бауэр, Смит** (Calcium hydroxide as a highly alkaline pH standard. Bates Roger G., Bower Vincent E., Smith Edgar R.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, **56**, № 6, 305—312 (англ.)

При т-рах 0°—60° с интервалом в 5° измерена э. д. с. *E* цепи: Pt, H_2 | $Ca(OH)_2(m_1)$, KCl (m_2) | AgCl, Ag при m_1 0,015—0,0203 *Мл*, m_2 0,015, 0,01 и 0,005 *Мл*. При 25° конц-ия насыщ. р-ра $Ca(OH)_2$ 0,0203 *Мл* и pH 12,45. Этот р-р обладает высокой буферной емкостью и температурным коэфф. 0,033 ед. pH на градус. А. Городецкая

11336. **Активность Si и C в расплавах Fe — Si — C. Отани** (熔融 Fe—Si—C 系の Si および C の活量について. 大谷正康), 日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals., 1956, **20**, № 2, 96—100 (япон.; рез. англ.)

Измерялись э. д. с. концентрационной цепи Fe, Si, C | силикатный шлак | Si с переменным содержанием Si и C. Опыты проводились в ячейке из MgO, при измерениях учитывалась поправка на термо-э. д. с Металлы загружались в 2 отделения ячейки, над которыми находился общий шлак, содержащий 36,6—43,4% SiO_2; 31,5—50,9% CaO; 5,7—20,1% Al_2O_3 и 12,35—12,7% MgO. Изменяя конц-ию Si в одном из отделений от 0 до 25% и измеряя э. д. с., определяли коэфф. активности γ_{Si}. Для т-ры 1540° и N_{Si} до 0,25 эксперим. данные выражаются след. соотношениями: для расплавов Fe | Si: $\log \gamma'_{Si} = -2{,}5\,(1 - N_{Si})^2 + 0{,}13\,(1 - N_{Si})^{-3}$, для расплавов Fe — Si — C: $\log \gamma_{Si} = -2{,}5\,(1 - N_{Si} - N_C)^2 + 0{,}13 \cdot (1 - N_{Si} - N_C)^{-3}$. Построены линии изоактивности Si и C в изученных сплавах. Г. Лепинских

11337. **Связь между гальваностатической и потенциостатической кривыми заряжения и частотным спектром импеданса двойного слоя на электродах. Лоренц** (Zusammenhang zwischen galvanostatischer und potentiostatischer Ladekurve und Frequenzspektrum der Doppelschichtimpedanz an Elektroden. Lorenz Wolfgang), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, **205**, № 5, 311—316 (нем.)

В последнее время стал известен ряд случаев, когда на идеально поляризуемых электродах наблюдается зависимость импеданса (*R*) от частоты ω переменного тока, нелинейность гальваностатич. кривых заряжения (ГКЗ) и замедленный заряд двойного слоя при потенциостатич. включении (Мелик-Гайказян В. И., Ж. физ. химии, 1952, **26**, 560; РЖХим, 1956, 68011; неопубликованные данные Геришера и автора для Ag и Cd в р-ах $NaClO_4$ и K_2SO_4 и др.). На основании общих ур-ний, связывающих ГКЗ $U = U(t)$ при токе $I = I_0 = \mathrm{const}$ и потенциостатич. кривую $I = I(t)$ при $U = U_0 = \mathrm{const}$ с частотной зависимостью импеданса $R = R(p)$, где $p = i\omega$ $(i = \sqrt{-1})$, а именно: $R(p)/p = \int_0^\infty e^{-pt}\,(U(t)/I_0)\,dt$ (1) и $1/p \cdot R(p) = \int_0^\infty e^{-pt} \times (I(t)/U_0)\,dt$ (2), показано, что все три явления представляют собой различные выражения одного и того же. Так как ф-лы (1) и (2) являются точными выражениями преобразования Лапласа для функций $U(t)/I_0$ и $I(t)/U_0$ соответственно, то с помощью таблиц, аппроксимируя опытную кривую $U(t)$ или $I(t)$ какой-либо функцией, легко найти остальные 2 искомые функции. Таким образом, по любому из трех методов можно оценивать частотную зависимость емкости двойного слоя.

И. Зайденман

11338. **Изучение диэлектрических свойств разбавленных водных растворов сильных электролитов. II. Явления на электродах. Мандель** (Etude des propriétés diélectriques de solutions aqueuses diluées d'électrolytes forts. II. Les phénomènes d'électrode. Mandel M.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 3-4, 308—342 (франц.; рез. англ.)

В продолжение работы (часть I, РЖХим, 1956, 42776) исследовалось влияние электродных процессов на импеданс (*Z*) электролитич. ячеек с гладкими Pt-электродами в водн. р-рах KCl, NaCl, KJ и $BaCl_2$ (10^{-4}—$5 \cdot 10^{-3}$ *Мл*) в интервале частот (ν) от 10 до 400 *кгц*. При этих ν можно пренебречь процессами разряда, ионизации и адсорбции ионов, и *Z* электродов сводится к процессам перезарядки двойного слоя. Показано, что емкость ячеек не зависит от расстояния между электродами. Опытные значения времени релаксации двойного слоя оказались больше рассчитанных из известных коэфф. диффузии ионов, что автор объясняет явлением уменьшения подвижности ионов в двойном слое. Частично это расхождение может быть отнесено и за счет медленных необратимых процессов изменения состояния поверхности электродов, которые в той или иной степени наблюдались во всех опытах. И. Зайденман

11339. **Определение электрокинетических потенциалов металлов путем измерения тока течения. II. Золото, платина и серебро в разбавленных водных растворах электролитов. Херд, Хаккерман** (Electrokinetic potentials on bulk metals by streaming current measurements. II. Gold, platinum, and silver in dilute aqueous electrolytes. Hurd Ray M., Hackerman Norman), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 6, 316—319 (англ.)

Описанным ранее методом (предыдущее сообщение РЖХим, 1956, 32105) измерены потенциалы, возникающие на концах металлич. капилляров при продавливании через них жидкости, и вычислены соответствующие ζ-потенциалы. В дистилл. воде ζ-потенциалы Au, Pt и Ag равны соответственно 61,0±1, 60,8±1 и 49,0±4,0 *мв*. Для р-ров KCl (10^{-3}—10^{-6} н.) на кривых (ζ, lg*c*) наблюдается максимум (М), который менее резко выражен для Pt и отсутствует в случае Au. Для р-ров KOH (10^{-3} — 10^{-6} н.) эти кривые также имеют М; высота М почти одинакова для Au и Pt; для Ag М меньше и сдвинут в сторону меньших конц-ий KOH. Отмечена зависимость между высотой М и растворимостью соответствующих хлоридов и гидратов окисей.

А. Городецкая.

11340. **Поверхностное электричество. Часть 9. Об „U-эффекте I“ и его связи с дипольным моментом жидкости. Уэда, Цудзи, Ватанабэ** (界面電氣の研究. 第9報. U効果Iを應用した水中聽音について. 附: U効果Iと液體雙極子能率. 上田靜男, 辻福嘉, 渡邊昌), 電氣化學, Дэнки кагаку, J, Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 2, 74—78 (япон.; рез. англ.)

Авторы называют «U-эффектом I» (I) возникновение переменной разности потенциалов при наложении механич. тангенциальных колебаний звуковой или ультразвуковой частоты на границу раздела твердое тело — жидкость (ср. с «U-эффектом II», РЖХим, 1955, 48569). Колебаниям может подвергаться как жидкость, так и твердая фаза. В качестве вибрирующего элемента применялись стекл. фильтры (Ф) № 2, 3, 4 и 5, заполненные водой, CH_3OH, C_2H_5OH, ацетоном, пиридином и уксусным ангидридом. По обеим сторонам Ф в той же жидкости помещались электроды, э.д.с. между которыми

регистрировалась с помощью катодного осциллографа. Проверка в десятиметровом бассейне с водой показала, что чувствительность полученного подобным образом элемента по отношению к ультразвуковым колебаниям меньше чувствительности солевого элемента Рочелла (ЭР). То же дали испытания в естественном водоеме, в реке, где максим. расстояние, на котором возможен «прием» сигналов от источника звука частотой 13500 *гц* и мощностью 10 *вт*, для I составляет 0,8 *км*, а для ЭР 2,3 *км*. В результате опытов с различными жидкостями было установлено, что I зависит от дипольного момента (μ) жидкости, увеличиваясь с ростом μ. Так, для бензола и CCl_4, у которых $\mu = 0$, I вообще не наблюдается. Часть 8 см РЖХим, 1955, 54723. И. Зайденман

11341. Влияние компонентов покрытий сварочных электродов на их поверхностное натяжение. Х е й з л е т т, П а р к е р (Effect of individual coating ingredients on surface tension of iron electrodes. H a z l e t t T h o m a s H., P a r k e r E a r l R.), Weld. J., 1956, 35, № 3, S 113—S 114 (англ.)

Путем измерения поверхностного натяжения (ПН) описанным ранее методом (Davis G. K., Bartell F. E., Analyt. Chem., 1948, 20, 1182) изучено влияние некоторых компонентов (SiO_2, TiO_2, Na_2CO_3, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3) покрытий электродов из низкоуглеродистой стали на ПН материала электрода в атмосфере N_2, Ar, He и на воздухе. Изменение газовой атмосферы может вызвать изменение ПН до 50%. Отмечается, что Ar и He вызывают различные изменения ПН. Любое покрытие, как правило, вызывает снижение ПН. Наиболее значительное снижение ПН вызывает покрытие Al_2O_3. В. Левинсон

11342. Диффузионные токи на сферические электроды. Ф р а н к е н т а л, Ш е й н (Diffusion currents at spherical electrodes. F r a n k e n t h a l R o b e r t P., S h a i n I r v i n g), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 2969—2973 (англ.)

Разработана теория диффузионных токов на покоящийся сферич. электрод (учитывающая кривизну электрода) для случая обратимого восстановления в-ва O в в-во R, которое растворимо в р-ре или электроде; потенциал φ электрода изменяется во времени t линейно. Получено ур-ние $i = 881\, n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^0 \partial [C_0(r, t)/C_0^0]$ (1), где n — число электронов, A — поверхность электрода, D_0 — коэфф. диффузии O, v — скорость изменения φ, C_0^0 конц-ия O в объеме р-ра и r — расстояние от центра электрода. Приведены табличные и графич. данные для $\partial [C_0(r, t) / C_0^0]$ в зависимости от $(1/r_0) \times (D_0 / nv)^{1/2}$ (r_0 — радиус электрода). Вычисленные по ур-нию (1) кривые (i, φ) для Pb^{2+} и Tl^{+} согласуются с эксперим. данными для восстановления Pb^{2+} и Tl^{+} на фоне 0,1 *M* KCl на сферич. покоящемся Hg-микроэлектроде. Ток в максимуме пропорционален конц-ии деполяризатора. С. Жданов

11343. Статистический вывод кинетических и диффузионно ограниченных кинетических токов. Б у д е в с к и й (Статистически извод на кинетични и дифузионно ограничени кинетични токове. Б у д е в с к и Е в г е н и), Изв. Бълrap. АН Отд. физ.-матем. и техн. н. Сер. физ., 1955, 5, 89—106 (болг.; рез. русс., нем.)

Статистическим путем вычисляется предельный ток i(пр) для электродных процессов $A + ne \rightarrow A'$, которым предшествует быстрая хим. р-ция: $B_1 + B_2 \underset{k_A}{\overset{k_B}{\rightleftharpoons}} A$; $K = C^0_{B_1} C^0_{B_2} / C^0_A$, причем B_1 и B_2 электрохимически неактивны. Предполагается, что: 1) равновесная конц-ия A настолько мала, что можно пренебречь его диффузией из объема р-ра; 2) распад A — р-ция первого порядка; 3) $\sqrt{\bar{\Delta}^2} \ll \delta$, где $\bar{\Delta}$ — среднее перемещение молекул A за время средней продолжительности жизни τ, а δ — эффективная толщина диффузионного слоя. Сравнение полученного выражения $i_k = nFSC^0_{B_1} C^0_{B_2} \times \sqrt{D_A k_B / K}$ (i_k — кинетич. ток, S — поверхность электрода) с ур-нием, выведенным ранее (Brdička R., Wiesner K., Coll. Czech. Chem. Comm., 1947, 12, 39, 138), показывает, что толщина реакционного слоя $\mu = \sqrt{D\tau}$. Если кинетический i (пр.) зависит от условий диффузии B_1 и B_2, то он называется диффузионно ограниченным кинетич. током (i). Если i (пр.) ограничен только скоростью диффузии B_1, то при $i_k / i_{B_1} < 0{,}3$ $1 / i = 1 / i_{B_1} + 1 / i_k$. При $i_k / i_{B_1} > 0{,}3$ верно ур-ние $1 / i = 1 / i_{B_1} + 1 / (1{,}07\, i_k)$ (1). Эти ур-ния приближенно верны и для капельного Hg-электрода, для которого $\bar{i}_k = 0{,}51\, nFm^{2/3} t_1^{2/3} C^0_{B_1} C^0_{B_2} \sqrt{k_B D_A / K}$ и $\bar{i}_{B_1} = 0{,}627 \times nFm^{2/3} t_1^{1,6} C^0_{B_1} D^{1/2}_{B_1}$. Отмечается, что более точные выражения получаются при учете условий диффузии B_1 к капельному электроду (Мейман Н., Ж. физ. химии, 1948, 22, 1454; РЖХим, 1955, 3497). Ур-ние (1) позволяет легко определять i_k и i_{B_1} путем варьирования параметров, от которых i_k и i_{B_1} зависят по-разному, и последующей экстраполяции. С. Жданов

11344. Дискуссия по статье: Э п е л ь б у э н «Применение переменного тока для изучения электролитических явлений».— (Discussion de la communication de M. I. È p e l b o i n «L'emploi du courant alternatif comme moyen d'étude des phénomènes électrolytiques».—), Bull. Soc. franç. électriciens, 1956, 6, № 66, 369—371 (франц.)

См. РЖХим, 1956, 67995. В. Штерн

11345. Кинетика электролиза радиоактивных веществ. И м р е, Ф е й е ш (Rádioaktív anyagok elektrolizise. I m r e L a j o s, F e j e s G a b r i e l l a), Acta Univ. debrecen., 1955, 2, 176—188 (венг.; рез. нем.)

Исследовано электролитич. выделение на Pt-электродах радиоактивных в-в (ThB, UX_1) в индикаторных конц-иях с применением большого катода и анода очень малых размеров при высоких напряжениях. На основании аналогии с процессом ионного обмена на поверхности кристалла, выведено кинетич. ур-ние $[1/t(1+K)] \times \ln [1 - (1 + K)\, x] = (-DFq_0/\Delta lV) \exp (\nu F \Delta E_{(\text{эфф.})} / RT)$ (1), где t — продолжительность электролиза, K — коэфф. распределения в-ва между р-ром и электродом, x — доля осажденного в-ва, D — коэфф. диффузии, F — поверхность электрода, Δl — толщина диффузионного слоя, ν — заряд иона, $\Delta E_{(\text{эфф.})} = i\Delta l / \varkappa F$ (i — сила тока, ϰ — уд. электропроводность р-ра); постоянная q_0 приблизительно равна активной доле поверхности электрода, найденной из изотерм. адсорбции Ур-ние (1) хорошо согласуется с опытом. В. Левин

11346. Вопросы распределения тока и металла на электродах. К а д а н е р Л. И., Науч. зап. Харьковск. ин-та сов. торговли, 1956, вып. 5 (7), 165—180

Дано аналитич. решение задачи о распределении тока на поверхности электродов. Для комбинаций: 1) катод — круговой цилиндр, анод — бесконечная пластина, параллельная оси катода, и 2) катод — круговой цилиндр, аноды — две параллельные пластины (аноды и электролит ограничены изолирующими стенками) применен метод зеркальных изображений, принятый для решения аналогичных задач в электростатике. Для комбинации катод и анод — параллельные пластины—использован метод конформных отображений, применяемый для расчета поля плоского конденсатора.

Предложен способ учета влияния поляризации на распределение тока при указанных конфигурациях электродов на основе описанного ранее графич. метода (Суходский В. А., Коррозия и борьба с ней, 1936, 1, № 2, 103). Выводы доведены до расчетных ф-л. Кратко рассмотрена задача о максим. производительности гальванич. ванны, т. е. о предельном кол-ве загружаемых в ванну деталей (катодов), допускающем еще получение покрытий удовлетворительного качества, что определяется максим. и миним. плотностью тока на разных участках катода, а последнее, в свою очередь, зависит от взаимного расположения катодов (См. также РЖХим, 1956, 64596, 71287). В. Машовец

11347. Катодная поляризация серебра в растворе нитрата серебра. Часть 1. Влияние органических и неорганических добавок. Н и л, Ш р е й р (The cathode polarization potential of silver in silver nitrate. Part 1. The effect of organic and inorganic additives. N e a l E. G., S h r e i r L. L.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 5, 703—712 (англ.)

Изучена катодная поляризация (η) при осаждении Ag из р-ров $AgNO_3$ в зависимости от времени, конц-ии, перемешивания, плотности тока i и присутствия в р-ре добавок неорганич. солей, не образующих комплексов с Ag^+, амино- и оксикислот и сернистых соединений, образующих комплексы с Ag^+, а также анионных, катионных и нейтр. поверхностноактивных в-в, адсорбирующихся на поверхности катода. Показано, что в 0,25 *M* $AgNO_3$ при $i = 0,5$ *а / дм*^{2} для достижения устойчивого значения $\eta = 4,7 \pm 0,1$ *мв* требуется проведение предварительного электролиза различной продолжительности; растворенный O_2 не является причиной неустойчивости η во времени. В р-рах $AgNO_3$, приготовленных на воде, очищ. методом ионного обмена, продолжительность предварительного электролиза для получения устойчивого значения η сильно уменьшается. Старения р-ров $AgNO_3$ при хранении не происходит. Показано, что активационная поляризация (η_a), которая определялась при перемешивании р-ра, составляет $3,0 \pm 0,1$ *мв* и не зависит от кажущейся i в широком интервале в противоположность общему значению η. При введении в р-р $AgNO_3$ добавок HNO_3 и нитратов Li, Na, K, Cu, Ca, Ba, Al и Th η возрастает, но осадки Ag — грубокристаллические, как в р-ре без добавок. Органич. в-ва значительно увеличивают η и некоторые из них (лимонная, винная, аминоуксусная к-ты) способствует образованию гладких осадков Ag. В случае грубокристаллич. осадков Ag η_a не зависит от кажущейся i, а для гладких η_a возрастает с увеличением i. Измерением э. д. с. гальванич. цепей показано, что в р-рах 0,25 *M* $AgNO_3$ с добавками лимонной, винной и аминоуксусной к-т ионы Ag^+ связаны в комплекс на 13, 29 и 3% соответственно. Механизм действия изученных добавок на η и характер осадка Ag обсуждается с точки зрения адсорбционной теории. З. Соловьева

11348. Выделение цинка и водорода из кислых электролитов на катодах из никеля и кобальта. З о с и м о в и ч Д. П., Н е ч а е в а Н. Е., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 3, 569—572

Изучено совместное выделение H_2 и Zn из р-ров 1,85 н. $ZnSO_4 + H_2SO_4$ (0, 1 —2 н.) на катодах из Ni и Co. Показано, что кривые (i, E) имеют сложный характер, причем излом и максимум на кривых соответствуют изменению происходящего на катоде процесса. Для Ni-катода при всех конц-иях H_2SO_4 максимум лежит при — 0,67 *в*. Основным фактором, определяющим катодный процесс при изменении E, является постепенное изменение состояния поверхности катода вследствие осаждения Zn. Свойства образующихся поверхностных сплавов и величина перенапряжения H_2 на них определяют величину максимума на кривых (i, E). З. Соловьева

11349. Катодное восстановление нецианидных комплексов никеля. С а н ч е с - Р о б л е с (Reduccion catodica de complejos no cianurados de niquel. S á n c h e z - R o b l e s A.), An. Real soc. española fís y quím., 1956, **B52**, № 6, 401—406 (исп.; рез. англ.)

Изучалось катодное восстановление нецианидных комплексов (К) Ni (2+) на струйчатом Hg-электроде при 1—70°. При восстановлении $Ni(H_2O)_6^{2+}$, $[Ni(NH_3)]^{2+}$ и пиридинового К Ni(2+) выделяется металлич. Ni. При восстановлении этилендиаминового и роданидного К р-р приобретает способность восстанавливать J_2, однако образование К Ni (1+) не доказано. Восстановление К Ni (2+) во всех случаях, кроме аммонийных сред, сопровождается выделением H_2. Установлена необратимость этих процессов. При восстановлении $[Ni(NH_3)]^{2+}$ на фоне 1 *M* NH_4Cl + 1 *M* NH_3 зависимость (φ, lg i) является линейной, коэфф. наклона равен 52, 56, 64 и 85 *мв* при т-рах 70, 50, 21 и 1°. Кажущаяся энергия активации 13,1 *ккал/моль*. С. Жданов

11350. О влиянии анионов на величину pH гидратообразования и электроосаждение порошкообразного металла из растворов сернокислого железа. Л е в и н А. И., П у ш к а р е в а С. А., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 8, 1223—1229

Электрометрическим титрованием со стеклянным электродом изучен pH начала гидратообразования в р-рах $FeSO_4$ в зависимости от конц-ии $FeSO_4$, природы и валентности посторонних анионов (А) (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}) и органич. в-в (желатина, трилон Б, экстракт хлорвиниловой ткани). С ростом конц-ии $FeSO_4$ pH начала гидратообразования снижается. Влияние посторонних А на снижение pH гидратообразования тем больше, чем выше заряд А. Органич. в-ва влияют на pH гидратообразования лишь в том случае, если они диссоциируют в р-ре с образованием поверхностноактивных А. Показано, что для получения высокодисперсного порошкообразного Fe наиболее устойчивым является электролит 1,5 *M* $FeSO_4$ + 40 *г/л* NaCl. З. Соловьева

11351. К изучению электролитического осаждения металлических порошков. Сообщение 5. О содержании закиси меди в электролитических порошках меди. И б л ь, К и л л е р, Т р ю м п л е р (Zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung von Metallpulvern. 5. Mitteilung. Über den Kupferoxydulgehalt von elektrolytisch hergestellten Kupferpulvern. I b l N., K i l l e r K., T r ü m p l e r G.), Helv. chim. acta, **1956**, **39**, № 2, 491—498 (нем.; рез. англ.)

Исследовано влияние состава ванны, плотности тока i, продолжительности электролиза t и характера последующей обработки порошка на содержание Cu_2O (q) в Cu-порошке. При увеличении конц-ии $CuSO_4$ от 0,005 до 0,1 *M* q уменьшается с 27,7 до 1%; с ростом i и t также происходит уменьшение q. Увеличение q сопровождается возрастанием степени дисперсности порошка и изменением структуры его кристаллич. решетки. Предыдущее сообщение РЖХим, 1955, 48573. И. Зайденман

11352. Изучение образования «усов» при электроосаждении меди. М ё л е н, Л и н д с т р о м (A study of whisker formation in the electrodeposition of copper. M e u l e n P. A. van der, L i n d s t r o m H. V.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 7, 390—395 (англ.)

Изучены условия образования длинных нитей («усов») при электроосаждении Cu из кислых р-ров $CuSO_4$. Показано, что при низких плотностях тока i (0,05 — 0,20 *а/дм*^{2}) присутствие ионов Cl^- (HCl, $CaCl_2$ или NaCl) в кол-ве 5 — 15 *мг/л* вызывает образование «усов», причем этому сильно способствует наличие в электролите мелких взвешенных частиц, а также

отсутствие O_2. Катионные поверхностноактивные в-ва (ПАВ) (цетилтриметил- и цетилдиметилэтиламмоний, цетилпиридиний и др.) в кол-ве 20—100 *мг/л* в аналогичных условиях также вызывают образование нитей. ПАВ, вызывающие образование «усов», сильно повышают катодную поляризацию Cu, а не образующие нитей — не влияют на величину поляризации. Возникновение «усов» при электроосаждении Cu авторы связывают с образованием пленки на катоде (из молекул ПАВ или из CuCl в присутствии ионов Cl^-). На участках, не покрытых пленкой, вследствие высокой истинной i начинается очень быстрое осаждение Cu с образованием нитей. Исследована возможность предупреждения образования «усов» введением различных добавок в электролит. З. Соловьева

11353. **Влияние различных газов на электрохимические эффекты, сопровождающие действие ультразвука. Одюбер, Гиттон, Прюдомм** (Influence de diférents gaz dans les effets électrochimiques accompagnant l'action des ultrasons. Audubert René, Giutton Jacques, Prudhomme Robert-Olivier), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 26, 3079—3081 (франц.)

В продолжение работ (Prudhomme R. O., Grabar P., J. Chem. Phys., 1949, 46, 323; РЖХим, 1956, 64599) исследовано влияние CO_2, H_2 и воздуха на электрохим. эффекты, сопровождающие действие ультразвука (УЗ) (частота 960 *кгц*, мощность 3 *вт/см²*), на анодную и катодную поляризацию Cu в 0,1 н. $CuSO_4$+2 н. H_2SO_4 и $Cu_3(PO_4)_2$+ + 3 н. H_3PO_4 при 80 *ма/см²*. На основании эксперим. данных сделан вывод, что образование на электроде полос связано с кавитационными процессами в электролите, тогда как изменение перенапряжения под влиянием УЗ есть результат механич. воздействий, не зависящих от кавитации. В присутствии CO_2 полосы на электроде отсутствуют; на изменение перенапряжения, обусловленное УЗ, CO_2 не влияет. И. Зайденман

11354. **Экспериментальное изучение диффузии ионов через электролитические осадки под влиянием электрического поля. Руайон** (Étude expérimentale de la diffusion des ions à travers les dépôts électrolytiques sous l'influence d'un champ électrique. Royon Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 26, 3077—3078 (франц.)

В продолжение работ автора (РЖХим, 1954, 19653) изучено влияние электрич. поля на диффузию ионов Cu через электролитич. осадки Ni, которые наносились на Cu-подкладку, содержащую радиоактивный изотоп Cu^{64}. Измерялось нарастание активности в р-ре $CuSO_4$, куда погружались исследуемый образец и неполяризующийся вспомогательный электрод. Показано, что время проникновения ионов Cu (перехода сквозь покрытие) уменьшается по мере увеличения положительной поляризации образца. При отрицательной поляризации проникновение ионов Cu сквозь осадок Ni обнаружить не удается. З. Соловьева

11355. **Изучение явлений на аноде при электролитическом растворении металлов. Эпельбуэн** (Contribution á l'étude des phénomènes anodiques au cours de la dissolution électrolytique des métaux. Epelboin I.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 7-8, 689—692, дискусс. 692 (франц.)

Доклад на собрании Бунзеновского физ.-хим. об-ва. Для изучения процесса анодного растворения металла и определения числа электронов n, участвующих в электродном процессе, использован закон Фарадея. Состав электролита выбирался таким образом, чтобы исключить газовыделение на аноде. Одновременно исследовалось изменение состава р-ра. n не зависит от плотности тока и pH (РЖХим, 1955, 7229, 36966). Показано, что для неокисляющихся металлов n всегда равно наиболее низкой обычной валентности металла; $n = 1$ для Au, $n = 2$ для Ni, Pt, Pd и Ge (анодная полировка в расплаве 50% NaCl + 50% KCl при 750°). В р-ре $Mg(ClO_4)_2$ в C_2H_5OH $n = 1$ для Hg, Ag, In, Cu и Ga; $n = 2$ для Pb, Sn, Ni, Co, Cd и Fe; $n = 3$ для Bi. В р-ре $CH_3COOH + HClO_4$ получены аналогичные результаты. После полировки в р-рах отсутствовали ионы Cl^-, и, следовательно, образовавшиеся ионы металла не претерпевали дальнейшего окисления в р-ре. Для некоторых окисляющихся металлов n также равно наиболее низкой обычной валентности ($n = 2$ для Zr, Mn и V, $n = 3$ для Mo), но в р-ре у анода обнаруживаются ионы Cl^-, что свидетельствует, по мнению автора, об окислении образовавшихся ионов металлов ионами ClO_4^-. Для Zn, U, Al, Be, Ti, Mg наблюдаемые в присутствии ионов ClO_4^- значения n меньше, чем наиболее низкая обычная валентность; за исключением Be ($n = 1$) эти металлы дают дробные значения n. При электрополировке Al в р-ре $CH_3COOH + HClO_4$, а также в р-ре $Mg(ClO_4)_2 + C_2H_5OH$ $n = 1{,}3$, что соответствует образованию 85% Al^+ и 15% Al^{3+}. Из зависимости импеданса Al-анода от частоты следует, что анодная р-ция протекает в этом случае медленнее, чем в случае Be. Предположено, что причиной появления ионов Al^+ является очень сильное электрич. поле, возникающее при адсорбции анионов на поверхности металла, когда содержание воды в р-ре невелико. Тройные диаграммы зависимости n Al от содержания компонентов в этих р-рах подтверждают это предположение; получено значение $n = 1{,}10$ в р-ре $Mg(ClO_4)_2 + C_2H_5OH$, когда $Mg(ClO_4)_2$ дегидратирован. Для Mg в смеси $Mg(ClO_4)_2 + C_2H_5OH$ $n = 1{,}2$; для Zn в р-рах $Mg(ClO_4)_2 + C_2H_5OH$ и $CH_3COOH + HClO_4$ $n = 1{,}4$. Для Ti ($n = 1{,}5$) и V ($n = 2$) кол-во образующегося Cl^- соответствует окислению в р-ре до M^{4+}. В р-рах, где содержание воды больше, напр. в р-ре H_3PO_4 (уд. в. 1,71), для Cu, In, Zn $n = 2$, тогда как в присутствии ClO_4^- соответственно 1; 1; 1,4; для Al и Ga $n = 3$ (в присутствии ClO_4^- соответственно 1,3 и 1); для V $n = 4$ (в присутствии ClO_4^- $n = 2$); для Cr, Mo, U $n = 6$ (в присутствии ClO_4^- соответственно 3; 3 и 1,4). В дискуссии участвовал Бокрис (Bockris I. O'M.). Д. Кокоулина

11356. **Стадия, определяющая скорость процесса анодного растворения металла. Хиклинг, Хиггинс** (The rate — determining stage in the anodic dissolution of metals. Hickling A., Higgins J. K.), Trans. Inst. Metal Finish., 1952—1953, **29**, 274—291, дискусс. 292—301 (англ.)

Исследован процесс анодного растворения металлов в р-рах, применяемых для электрополировки. Изучено влияние конц-ии, т-ры, перемешивания, вязкости р-ра и других факторов на величину предельной плотности тока D(пред.) при растворении Cu в р-рах H_3PO_4 и KCN. Поляризационные кривые снимались при поддержании постоянного потенциала электрода. Показано, что D(пред.) уменьшается с увеличением вязкости р-ра (при введении глицерина) и введении в р-р продуктов, получающихся при анодном растворении, и увеличивается при перемешивании электролита и повышении т-ры. Процесс электрополировки происходит лишь при достижении D (пред). При помощи специально изготовленного электрода показано, что D(пред.) на выступах поверхности гораздо больше, чем во впадинах. Высказывается мнение, что диффузия продуктов растворения от поверхности анода является стадией, определяющей скорость всего анодного процесса. На основании эксперим. данных вычисляется толщина диффузионного слоя у поверхности анода, которая в 2 *М* H_3PO_4 составляет 0,006—0,008 *см*. Рассматривается механизм

электрополировки металлов и высказываются практич. соображения о методах снижения D(пред.), необходимой для полировки металлич. поверхности.
З. Соловьева

11357. Исследование импеданса электролитической ячейки с сильно поляризуемым анодом при 300 *Мгц*. Фроман (Étude à 300 MHz de l'impédance d'une cellule d'électrolyse dont l'anode est fortement polarisée. Froment Michel), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 2, 251—254 (франц.)

С целью выяснения влияния анодной поляризации на значения составляющих кажущейся диэлектрич. постоянной (ε' и ε'') р-ров, применяемых при электрополировке (р-ры $HClO_4$ в 20—98%-ном ацетангидриде и $Mg(ClO_4)_2$ в водно-спирт. смесях), с помощью адмиттансметра (А) спец. конструкции измерялась зависимость импеданса Z ячейки с коаксиальными цилиндрич. анодом (из Ni, Al или Fe, диам. 6 *мм*) и катодом (диам. 26 *мм*) от плотности постоянного поляризующего тока I при частоте 300 *Мгц*. Применение А позволяет непосредственно измерять составляющие Z ячейки, подключаемой последовательно с конденсатором к концу коаксиального провода длиной 1 *м* (т. е. равной длине волны при 300 *Мгц*). При увеличении I величины последовательных сопротивления R и обратной емкости $1/C$ проходят через максимум, что аналогично поведению Z при низкочастотных измерениях. Автор допускает применимость к полученным результатам ранее высказанной гипотезы (РЖХим, 1956, 67995) о том, что максимумы R и $1/C$ соответствуют уменьшению истинной поверхности на границе металл — электролит в момент достижения оптимальных условий для электрополировки.
И. Зайденман

11358. Потенциографическое исследование анодного окисления меди в растворах NaOH. Файзуллин Ф. Ф., Музурова Н. Н., Уч. зап. Казанского ун-та, 1956, **116**, № 1, 154—157

При помощи потенциографа (РЖХим, 1957, 12280) снимались кривые потенциал—время при анодной поляризации Cu-электродов при 0,8 и 1,6*а/дм*^{2} в 3, 4 и 6 н. NaOH при 50, 60 и 70°. На кривых потенциал—время наблюдаются три задержки потенциала; по мнению авторов, 1-я задержка отвечает образованию Na_2CuO_2 с последующим осаждением на аноде CuO, 2-я, короткая— адсорбции электрохим. активного кислорода оксидным слоем, 3-я — выделению O_2.
Ф. Файзуллин

11359. Анодное растворение меди в соляной кислоте. Купер (Anodic transients of copper in hydrochloric acid. Cooper Ralph S.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 6, 307—315 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 3519) изучалось анодное растворение Cu в HCl (0,5—6 н.) с применением горизонтальных анодов, экранированных для предотвращения влияния конвекции. Полученные результаты количественно согласуются с теорией пассивности Мюллера за исключением того, что после первой площадки на кривой (i, t), соответствующей р-ции $Cu + Cl^- \rightarrow CuCl + e$, наблюдается вторая площадка, соответствующая р-ции $2Cu + 2OH^- \rightarrow Cu_2O + H_2O + 2e$. Толщина δ слоя CuCl выражается зависимостью $\delta = Di_1^{-m}$, где m не зависит, а D зависит от конц-ии к-ты. Сравнение полученных результатов с данными для вертикальных неэкранированных анодов показывает, что для коротких промежутков времени (< 3 сек.) теория Мюллера применима к анодам обоих типов.
В. Левинсон

11360. Исследование анодной поляризации сульфидов меди, никеля и некоторых сплавов этих сульфидов. Чижиков Д. И., Устинский Б. З., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 7, 1129—1131

В продолжение работы авторов (Ж. прикл. химии, 1949, **22**, 12) исследовалась зависимость потенциала φ сульфидных анодов составов: Cu_2S; 75% Cu_2S + 25% Ni_3S_2; 50% Cu_2S + 50% Ni_3S_2; 25% Cu_2S + 75% Ni_3S_2; Ni_3S_2 в р-рах 100 *г/л* H_2SO_4; 70 *г/л* H_2SO_4 + 30 *г/л* Ni^{2+}; 10 *г/л* H_2SO_4 + 60 *г/л* Ni^{2+} от плотности тока i и продолжительности электролиза. Аноды из сплавов $Cu_2S + Ni_3S_2$ растворяются при менее положительном φ, чем аноды из Cu_2S и Ni_3S_2, взятые в отдельности. Cu из Cu_2S переходит в р-р при более положительном φ, чем Ni из Ni_3S_2. Делается вывод, что из сплава $Cu_2S + Ni_3S_2$ при небольшой i в первую очередь будут растворяться структурные составляющие (Ni_3S_2, кристаллы эвтектики из 0,9 Ni_3S_2 + 0,1 Cu_2S), имеющие менее положительные φ.
И. Киселева

11361. Перенапряжение водорода на алюминии. Хансен, Уэтмор (Hydrogen overpotential on aluminum. Hansen D. J., Wetmore F. E. W.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 5, 659—664 (англ.)

Исследовано перенапряжение водорода η на Al-катодах в 0,1 н. H_2SO_4 при 25° в интервале i 10^{-5}—$3\cdot10^{-3}$ *а/см*^{2}. Применялись прокатанный Al (**I**), литой Al (**II**), монокристалл Al (**III**) (**I**, **II**, **III** с содержанием Al 99,995%) и слиток (**IV**) с содержанием Al 99,5%. В исследованном интервале i на образцах **I**, **II**, **III** η изменялось от 0,7 до 1,1 *в*, на образце **IV** от 0,4 до 0,68 *в*. Если при построении кривой (η, $\lg i$) откладывать не внешний ток, а полный катодный ток (с учетом поправки на скорость саморастворения Al, которая определялась по убыли веса электрода), то для низких i получается прямолинейная зависимость между η и $\lg i$. За исключением образца **IV** наблюдается уменьшение наклона кривой (η, $\lg i$) при высоких i, которое авторы связывают с влиянием примесей в Al. Стационарный потенциал образцов **I**, **II**, **III** и **IV** равен соответственно —0,675, —0,650, —0,625 и —0,368 *в*. В отличие от благородных металлов кривые нарастания η во времени при включении тока и спада η после выключения тока не имеют линейного участка. Начальный наклон кривых находился путем экстраполяции на $t = 0$ секущей, проходящей от стационарного потенциала φ_c на первые эксперим. значения η, полученные после включения тока. Из значений начального наклона кривых спада η и нарастания η найдены значения емкости электрода, равные соответственно 17—28 и 16—32 *μФ/см*^{2} (значения C возрастают с уменьшением i).
Д. Кокоулина

11362. К вопросу об электролитическом восстановлении ниобия из его сернокислотных растворов. Крылов Е. И., Колеватова В. С., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 8, 1292—1295

Изучалось влияние плотности тока i, т-ры и состава электролита на выход по току (ВТ) при электролизе сернокислотных р-ров Nb (5+) на перемешиваемом Hg- и вращающемся Pb-катодах с целью получения Nb (3+) (РЖХим. 1955, 25890). ВТ значительно выше на Pb, чем на Hg. При увеличении i, при снижении т-ры и конц-ии Nb(5+) ВТ снижается. При увеличении содержания H_2SO_4 ВТ возрастает лишь незначительно. Полученные результаты объяснены влиянием изученных факторов на скорость диффузии Nb (5+) к катоду.
С. Жданов

11363. Перенапряжение и пассивность в расплавленных электролитах. Пьонтелли, Стернхейм, Франчини (Overvoltages and passivity in melted electrolytes. Piontelli R., Sternheim G., Francini M.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1113—1114 (англ.)

В дополнение к прежним работам (РЖХим, 1956, 42831, 61163, 71305) показано, что в системах: Ni/(10 — 20 вес. % $NiCl_2$ + 90 — 80% KCl) и Cu/(10% $CuCl_2$ + 90% KCl) при 740°, а также в системах $Mg/MgCl_2$ + KCl при 550° и $Al/AlCl_3$ + NaCl при 200° наблюдается только омич. перенапряжение, т. е. «перенапряжение обмена» практически отсутствует. Авторы

считают это явление обычным для достаточно высоких т-р. В качестве одной из причин анодной пассивации, которая наблюдается в расплавах, дополнительно названа возможность пересыщения многокомпонентного расплава относительно одной из солей. Указывается, что пассивация Mg-электродов исчезает при повышении т-ры до точки плавления Mg. И. Зайденман

11364. **Поляризация огнеупорных окислов, погруженных в расплавленное стекло. Ле-Клер, Пешес** (Polarisation des oxydes réfractaires plongés dans le verbe fondu. Le Clerc P., Peychès I.), Colloq. nat. Centre nat. rech. scient., 1955, № 10, 183—192, discuss. 192 (франц.)

См. РЖХим, 1955, 2541.

11365. **Структурные и кинетические явления, наблюдаемые при анодной поляризации металлов. Терск, Уинн-Джонс** (Structural and kinetic phenomena observed during the anodic polarization of metals. Thirsk H. R., Wynne-Jones W. F. K.), Trans. Inst. Metal Finish., 1952—1953, **29**, 260—273, 292—301 (англ.)

На примере изучения анодной поляризации металлов показана целесообразность комбинированного изучения происходящих на электроде р-ций: структурными методами — микроскопич., электронномикроскопич., диффракционным и т. д. — и потенциометрич. или осциллографич. методами со стабилизацией силы тока или потенциала. Перечисленными методами изучено анодное пассивирование Pb-электрода в 2 н. H_2SO_4, 0,5 н. KCl, KBr и KJ и показано влияние структуры образующейся на аноде пленки из Pb-соли на скорость пассивирования Pb-электрода. Осциллографич. методом изучено также изменение анодного потенциала Ni после выключения тока в 75%-ном р-ре H_2SO_4 и 2 *M* H_3PO_4 и результаты сопоставлены с данными по электрополировке Ni в этих условиях. З. Соловьева

11366. **Образование окислов и перенапряжение кислорода на свинцовом и серебряном анодах в щелочном р-ре. Джонс, Терск, Уинн-Джонс** (Oxide formation and overvoltage of oxygen on lead and silver anodes in alkaline solution. Jones P., Thirsk H. R., Wynne-Jones W. F. K.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 7, 1003—1011 (англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1955, 20859, 39821) изучалось анодное поведение Pb и Ag в 1 н. KOH при 25°. Определялась природа окисных слоев и их влияние на перенапряжение η кислорода. Для Pb получены кривые изменения потенциала (φ) во времени (t) при анодной поляризации (23,9 и 45 *ма/см*²) и при катодном восстановлении окисленных электродов. На анодных кривых (φ, t) имеются три ступени, соответствующие процессам: 1) Pb→PbO, 2) PbO→PbO_2 + выделение O_2, 3) преимущественное выделение O_2 на поверхности PbO_2. При саморазряде окисленного электрода его φ быстро падает до значения φ системы PbO_2/PbO, а затем до φ системы Pb/PbO. Подтверждается предположение, что р-ция саморазряда протекает на границе металл—р-р и образующаяся PbO изолирует от металла слой PbO_2, которая затем медленно переходит в Pb_2O_3 и Pb_3O_4 (обнаружено электронографически). Для Ag задержки на анодных и катодных кривых (φ, t), снятых при $i = 5$ *ма/см*², свидетельствуют о протекании р-ций: Ag→Ag_2O и Ag_2O→AgO + выделение O_2. Острый максимум перед задержкой, отвечающей последней р-ции, связан с трудностью образования частиц AgO в первичном пассивирующем слое Ag_2O. На кривых (φ, t), снятых после выключения анодной поляризации имеется размытая задержка между +0,77 и +0,56 *в* (относительно электрода сравнения Hg | HgO, 1 н. KOH), связанная, по мнению авторов, с тем, что в конце анодной поляризации на электроде образуется неустойчивый высший окисел Ag_2O_3. Рентгеновским анализом на Ag-аноде обнаружены Ag, Ag_2O и AgO. Предполагается, что фазовые изменения на Ag-аноде происходят за счет присоединения или потери кислорода структурно неизменной, но сжимающейся или расширяющейся решеткой иона Ag. Для выделения O_2 кривые (η, lg i) на Pb и Ag, которые измерялись при неизменной поверхности электрода, отвечают ур-нию $\eta = (2{,}303\ RT/\alpha F)\ \lg i + a$; для Ag α 0,34, для Pb $\alpha = 0{,}5$. И. Киселева

11367. **Определение толщины оксидной пленки на олове. Солт, Томас** (Determination of the oxide film thickness on tin. Salt F. W., Thomas J. G. H.), Nature, 1956, **178**, № 4530, 434—435 (англ.)

Благодаря большому перенапряжению водорода на Sn толщина оксидной пленки на Sn может быть измерена методом электрометрич. восстановления (Allen J. A., Trans. Faraday Soc., 1952, **48**, 273). Считая, что оксидная пленка состоит из SnO и имеет плотность 6,3, авторы определили толщину пленки по кривым зависимости потенциала от времени восстановления при катодной поляризации ($i = 6$ *μа/см*²) в 0,01 н. KCl в атмосфере N_2. При окислении Sn на воздухе в течение 1 часа образуется пленка толщиной 14—15 Å, через 19 час. она достигает 18—20 Å. При электрополировке Sn в р-ре $CH_3COOH + HClO_4$ образуется пленка неизвестного состава толщиной ~ 1000 Å, трудно растворимая в к-тах. И. Слоним

11368. **О разности потенциалов внутри пассивирующего слоя на железе. Феттер** (Zur Potentialdifferenz innerhalb der Passivschicht des Eisens. Vetter Klaus J.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **4**, № 3/4, 165—174 (нем.)

В продолжение работ (РЖХим, 1955, 20866, 20867), в которых разность потенциалов ($\Delta\varepsilon$) между реальным (ε_h) и равновесным (ε_0) окисно-железными электродами объяснена падением потенциала ($\Delta\varphi$) в пассивирующем слое (необходимым для поддержания диффузии ионов Fe от границы Fe/окись Fe(I) к границе I/электролит), показана правильность допущения, введенного в этих работах, о постоянстве скачка потенциала ($\varepsilon'_{2,3}$) на границе I/электролит. Хотя отклонение $\varepsilon'_{2,3}$ от значения, соответствующего насыщ. железом FeO, и может иметь место, но в области ε_h от 1,0 до 1,65 *в* (н. в. э.) это отклонение должно иметь практически постоянную величину. Автор приходит к выводу, что перенапряжение на границе I/электролит практически отсутствует. Отмечается, что в отсутствие поляризации, даже при наличии коррозии, внутри пассивирующего слоя не может возникать разность потенциалов (РЖХим, 1955, 20866). После выключения анодной поляризации потенциал пассивного электрода меняется медленно из-за низкой ионной проводимости пассивирующего слоя при малых напряженностях поля. Обсужден вопрос о природе и положении «фладе-потенциала». И. Зайденман

11369. **Изучение коррозии. I. Полярографическое исследование коррозии металлов. Секерка, Ворличек** (Korrosionsstudium. I. Ein Beitrag zur polarographischen Verfolgung der Metallkorrosion. Sekerka I., Vorlíček J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1954, **19**, № 6, 1335—1338 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 50381.

11370. **Исследование пористости поверхности алюминия осциллографическим методом Маху, Каири и Гуссейна. Геллингс** (The porosity of the aluminum surface investigated by the repetitive oscillographic method by W. Machu, E. M. Khairy, M. K. Hussein. Gellings P. J.), Corrosion, 1956, **12**, № 6, 61—62 (англ.)

Критические замечания Геллингса по поводу работы Маху и др. (РЖХим, 1957, 3951) и ответные замечания этих авторов. В. Штерн

11371. Водородный гальванический элемент. Василеску-Карпен (Pila electrica cu hidrogen. Vasilecu-Karpen N.), Comun. Acad. RPR, 1956, 6, № 1, 29—33 (рум.; рез. русс., франц.)

Описан концентрационный водородный элемент, в котором отрицательным электродом является платинированная Pt, а положительным — Au. Электролитом служит 0,36%-ный р-р H_2SO_4, содержащий водород (0,001 *атм*). Э. д. с. элемента 0,16 *в*. При нагрузке элемент быстро поляризуется, причем э. д. с. и сила тока становятся незначительными. После размыкания цепи э. д. с. постепенно возвращается к первоначальному значению. А. Хопин

11372. Неорганические соединения азота с точки зрения общей и аналитической полярографии. Машек (Anorganické sloučeniny dusíku s hlediska obecne a analytické polarografie. Mašek Jiří), Chem. zvesti, 1956, 10, № 5, 330—339 (чеш.)

Обзор, посвященный полярографич. поведению NO^-_3, NO^-_2, HNO_2, окислов азота, неорганич. соединений азота, содержащих комплексно связанные группы NO или NO_2, NH_2OH и N_2H_4. Библ. 65 назв. С. Жданов

11373. Полярографические коэффициенты диффузии кислорода, определенные из градиентов активности в вязких средах. Джордан, Аккерман, Берджер (Polarographic diffusion coefficients of oxygen defined by activity gradients in viscous media. Jordan Joseph, Ackerman Eugene, Berger Robert L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 2979—2983 (англ.)

По ур-нию $i_d = 607\ nm^{2/3} t^{1/6} CD^{1/2} (1 + Km^{-1/3} t^{1/6} \times D^{1/2})$ из величин i_d вычислены коэфф. диффузии (*D*) O_2 в водн. р-рах сахарозы (I) и в водно-глицериновых смесях (ВГС). Кривая зависимости *D* от $1/\eta$ ВГС (η — вязкость) имеет отчетливый максимум при содержании глицерина 12%. Кривая (D, $1/\eta$) для I имеет неглубокие минимум и максимум при содержании сахарозы соответственно 15 и 30%. Приняв за движущую силу диффузии градиент активности, а не конц-ии, авторы дают новое определение коэфф. (D_a), пригодное для сравнения величин i_d в средах с различной η, и приводят соответствующее ур-ние $i_d = 607\ nm^{2/3} t^{1/6} aD_a^{1/2} \times (1 + Km^{-1/3} t^{1/6} / fD_a^{1/2})$, где *a* — активность и *f* — коэфф. активности деполяризатора, причем $D = f^2 D_a$. Вычисленные с помощью этого уравнения D_a O_2 удовлетворяют уравнению Стокса — Эйнштейна при η 1,5 — 125 *спуаз* для I и при η 2—106 *спуаз* для ВГС. С. Жданов

11374. О смещении подъема тока тетраалкиламмониевого фона, вызываемом предшествующим разрядом деполяризатора. Мёйрер, Ханс (Zur Verschiebung des Endanstieges von Tetraalkylammonium-Leitsalzlösungen durch eine vorhergehende Depolarisatorabscheidung. Meurer E., Hans W.), Leybold. polarogr. Ber., 1956, 4, № 1-2, 79—80 (нем.)

Подъемы токов фона в р-рах 0,05 н.$(CH_3)_4NBr$ без добавок и с добавками HCl совпадают. В присутствии HCl несколько смещается только начало подъема. По-видимому, ионы OH^-, возникающие по р-циям $NR_4^+ + e \rightarrow NR_4$, $NR_4 + H_2O \rightarrow NR_4^+ + {}^1/_2H_2 + OH^-$, нейтрализуются ионами H^+; поэтому ток остается равным i_d ионов H^+, пока ток фона не превысит i_d. Аналогичное действие оказывают добавки Zn^{2+}; в этом случае ионы OH^- связываются при образовании гидроокиси. С. Жданов

11375. Форма полярографической кривой при постоянной активности деполяризатора или продукта реакции. Хаук, Штаккельберг (Die Gestalt der polarographischen Kurven bei festliegender Aktivität des Ausgangsstoffes oder Endproduktes. Hauck G., Stackelberg M. von), Leybold polarogr. Ber., 1956, 4, № 1-2, 81—83 (нем.)

Если деполяризатор (Д) или продукт р-ции (ПР) — твердое в-во, то на поляризационной кривой имеется резкий излом. Излом приходится на нулевую линию гальванометра (НЛГ), если твердое в-во — ПР, и на предельный ток (i_d), если твердое в-во — Д. Наклон волны в изломе к НЛГ или к площадке i_d определяется ур-нием $di/dE = -(nF/RT)i_d$. Для случая, когда твердое в-во — ПР, ур-ние волны имеет вид $E = E_0 \pm (RT/nF) \ln [1 - (i/i_d)] \pm (RT/nF) \ln C$ (для анодного процесса знак —). В р-ре S в метаноле (ацетатный буферный р-р) Hg покрывается слоем HgS, восстановление которого протекает по ур-нию $HgS + 2e + 2H^+ = Hg + H_2S$. Ур-ние обратимой волны имеет вид $E = E_0 - (RT/nF) \ln (i/i_d) - (RT/nF) \ln C_S$ (где C_S — конц-ия S). Это ур-ние хорошо согласуется с опытными данными. Если в р-ре имеются как H_2S, так и S, получаются анодно-катодные волны с изломом, приходящимся на катодный i_d. Увеличение C_S не влияет на анодную часть кривой, тогда как увеличение C_{H_2S} влияет на катодную часть согласно ур-нию $E = E_0 - (RT/2F) \ln [C_{H_2S} + (i/i_d) C_S]$, где *i* и i_d — катодные токи. С. Жданов

11376. О влиянии специфической адсорбции на потенциал полуволны при восстановлении комплексных соединений. Максимюк Е. А., Гинзбург Г. С., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 6, 1572—1579

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1956, 35517). В. Штерн

11377. О природе полярографических максимумов при анодном растворении ртути в щелочной среде. Гейровский, Трифонов (Über die Natur der polarographischen anodischen Maxima in alkalischer Lösung. Heyrovsky J., Trifonow A.), Докл. Болгар. АН, 1956, 9, № 1, 7—9 (нем., рез. русс.)

См. РЖХим, 1956, 15728.

11378. Полярография некоторых пуриновых производных. Лути, Лам (Polarography of some purine derivatives. Luthy Nydia G., Lamb Bertha), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, 8, № 6, 410—416 (англ.)

В водн. р-ре 0,1*M* $HClO_4$ аденин (I) дает одну полярографич. волну, а ацетиладенин (II) — две. Высоты волн II невоспроизводимы; это вызывается гидролизом ацетогруппы, поскольку при стоянии р-ра II УФ-спектр поглощения изменяется и становится тождественным УФ-спектру р-ра I. Одновременно исчезает первая волна II; следовательно, первая волна II связана с наличием ацетогруппы, вторая — адениновой части в молекуле II. Воспроизводимые данные получены на фоне 10^{-3} *M* $HClO_4$ в 50%-ном этаноле. В 10^{-3} *M* $HClO_4$ $E_{1/2} = -1{,}03$ и $-1{,}26$ *в* (насыщ. к. э.), а в 0,1 *M* $HClO_4$ $E_{1/2} = -0{,}85$ и $-1{,}0$ *в*. i_d первой волны II в 10^{-3} *M* $HClO_4$ пропорционален конц-ии II. Свежеприготовленный р-р нуклеиновой к-ты (III) в 0,2 *M* KCl дает диффузионную волну с $E_{1/2} = -1{,}28$ *в*, i_d которой пропорционален конц-ии III. Эта волна отвечает адениновой части молекулы III. Полярографич. активность I и его производных приписывается аминогруппе в положении 6. С. Жданов

11379. Влияние ионизированной газовой среды на твердые поверхности. II. Влияние тлеющего разряда в кислороде на цинковые катоды. Гермей, Шмелленмейер (Die Beeinflussung von festen Oberflächen durch eine ionisierte Gasatmosphäre. II. Beein-

flussung von Zinkkathoden in einer Sauerstoffglimmentladung. G e r m e y K., S c h m e l l e n m e i e r H.), Exptl. Techn. Phys., 1955, **3**, № 3, 109—116 (нем.)

При длительном воздействии тлеющего разряда в атмосфере кислорода на цинковый катод на нем образуется оксидный слой, толщина которого увеличивается с ростом катодного падения потенциала и составляет 0,6—0,7 μ при 600—700 *в*. Сообщение I см. РЖМет, 1956, 12526. П. Фрейберг

11380. Измерения экранированным зондом в отрицательном свечении гелия. П р и н г л, Ф а р в и с (Screened probe measurements in the helium negative glow. P r i n g l e D. H., F a r v i s W. E. J.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 11, 836—848 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 29195.

См. также: Электроосаждение металлов 12474, 12482. Коррозия 14087, 14089, 14090—14092, 14102, 14119, 14128, 14129. Полярография 11448, 12003, 12064, 12086, 12088, 12114, 12122, 12146, 12168, 12203; 3376Бх. 3389Бх. Хим. источники тока 11301, 12468. Электропроводность 10871, 11193, 11201, 11324, 11327, 11328, 11422, 11432, 12287. Методика электрохим. измерений 12004, 12007, 12276, 12277, 12279 — 12281. Газовая электрохимия 11222, 12010, 12716. Др. вопр. 10925, 11008, 11078, 11170, 11322, 11476, 11911, 11969, 12041, 12121, 12473, 12485

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

11381. Температурные изменения поверхностного натяжения и свободный объем. М и т р а, Ч а к р а в а р т и (Temperature variation of surface tension as a free volume problem. M i t r a S h a s h a n k a S h e k h a r, C h a k r a v a r t y D h i r e n d r a N a t h), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 12, 273 (англ.)

В неопубликованной работе Митры были выведены ур-ния, связывающие поверхностное натяжение S жидкости с ее свободным объемом V_f и т-рой T: $S = C / V_f^{n/3}$ (1) и $\lg S = a + b / T - c \lg T$ (2) (C, n, a, b и c — константы). Из них и ур-ния Эйринга $V_f = (cRT / \Delta E)^3 V$ (3) (V — молярный объем, ΔE — энергия испарения, c — постоянный фактор упаковки) выведено ур-ние $S = C[(T\,(\text{кр.}) - T) / T]^n$ (4), где T (кр.) — крит. т-ра, C и n — константы. Проверка справедливости ур-ния (4) показывает, что зависимость между S и T, представленная в координатах ($\lg S$, $\lg[(T\,(\text{кр.}) - T) / T]$), выражается, как и следовало ожидать, прямыми как для неассоциированных (бензол и сероуглерод), так и для ассоциированных жидкостей (вода, этиловый спирт). Полученные по этим графикам значения S для бензола при разных т-рах находятся в очень хорошем согласии с литературными данными. А. Таубман

11382. Прямые измерения молекулярного притяжения твердых тел. I. Постановка вопроса и методика измерения сил с применением негативной обратной связи. Д е р я г и н Б. В., А б р и к о с о в а И. И. II. Метод измерения зазора. Результаты опытов. А б р и к о с о в а И. И., Д е р я г и н Б. В., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 6, 993—1006, **31**, № 1, 3—13

Более подробное изложение цели, методики и результатов ранее опубликованной (РЖХим, 1955, 25926; 1956, 6521) работы авторов. Н. Фукс

11383. Температурная зависимость поверхностной энергии и когезия. Ш р е к к е н б а х (Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie und Kohäsion. S c h r e c k e n b a c h M.), Technik, 1956, **11**, № 7, 525—536 (нем.)

11384. О законе адгезионного износа. Б х а т т а ч а р и я (On the law of adhesive wear. B h a t t a c h a r y y a H. P.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 6, 661—662 (англ.)

Рассмотрено выражение для фрикционного износа стальных поверхностей, подтвержденное экспериментально для области малых напряжений Бервелем и Стрэнгом (Burwell J. T., Strang C. D., J. Appl. Phys., 1952, **23**, 18), $V = KAL$ (1), где V — объем изношенного материала, L — путь трения, A — истинная площадь контакта. Так как в области больших напряжений (P) ур-ние (1) неприменимо, автор предлагает ур-ние, пригодное при всех значениях P: $V = B(1 + \exp CP)\,AL$ (2) (B и C — константы). Таким образом, при малых P износ не зависит от P, а при высоких P возрастает по экспоненциальному закону, что указывает на увеличение истинной величины A вследствие пластич. деформаций. В соответствии с теорией пластич. течения при этом истинное значение $A = A_0 \exp CP$, где A_0 — площадь при $P \to 0$. Ур-ние (2) находится в хорошем согласии с вышеупомянутыми эксперим. данными. А. Таубман

11385. О пригодности поверхности жидкости в качестве нормы плоскостности. Б ю н н а г е л ь (Untersuchungen über die Eignung eines Flüssigkeitsspiegels als Ebenheitsnormal. B ü n n a g e l R.), Z. angew. Phys., 1956, **8**, № 7, 342—350 (нем.)

Теоретически и экспериментально исследована возможность применения поверхности жидкости в качестве нормы плоскостности. Из ур-ний капиллярности выведено выражение для кривизны K поверхности жидкости, находящейся в смачиваемом ею цилиндрич. сосуде, на разных расстояниях h от стенки. Показано, что при h 3—4 *см* поверхность жидкости практически плоска. В опытах применено двойное зеркало, состоящее из слоя ртути, налитой в плоский сосуд, и находящегося на нем слоя масла (парафиновое или касторовое) толщиной 1—1,5 *мм*. Отклонения от плоскостности качественно оценивались интерферометрич. путем в монохроматич. свете. Термостатирование прибора позволяло поддерживать разность т-р между краями зеркала (по диаметру) $\Delta < 0{,}01°$. Установлено, что искривление плоской поверхности вызывается наличием градиента т-ры статич. зарядами в масле, возникающими при наливании его в сосуд (особенно при большой его вязкости), образовании капель и т. п. и сохранявшимися иногда в течение десятков часов. Чтобы устранить влияние зарядов необходимо применять масла с уд. электропроводностью $\geqslant 10^{-11}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$. При диаметре зеркала 11 *см* влияние разности т-р не сказывалось при $\Delta < 0{,}01°$. А. Таубман

11386. Реология поверхностных пленок. V. Механические свойства и структура 6-найлона на поверхности раздела вода — воздух. И н о к у т и (Rheology of surface films. V. Mechanical behaviours and structures of 6-nylon at air water interface. I n o k u c h i K i y o s h i), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 4, 490—497 (англ.)

В дополнение к ранее проведенному исследованию механич. свойств монослоев 6-найлона на поверхности воды (часть IV, РЖХим, 1956, 32142) проведено электронномикроскопич. изучение структуры этих слоев при разной степени сжатия, а также сняты кривые зависимости поверхностного давления π и потенциала V от площади A на мономерный остаток. Показано, что при $A \sim 37$ Å^2 на кривых возникают перегибы, указывающие на изменение структуры слоя. При этом форма

кривой (π, A) у образцов 6-найлона разного мол. веса от 2 800 до 17 300 практически не изменяется. При попеременном сжатии и расширении слоя обнаруживается гистерезис в установлении равновесных значений π, что вызывается связностью пленки. Кроме того, при сжатии слоя поверхностное давление приобретает анизотропный характер. Электронномикроскопич. наблюдение показывает, что при A 80 А^2 одновременно с возникновением упругости в слое в нем образуется мицеллярная сетка, которая при A 37 А^2 превращается в плотноупакованную структуру из плоско ориентированных молекул. Дальнейшее сжатие приводит к разрушению слоя и образованию трехмерных микрофибрилл, покрывающих при $A \sim 20$ А^2 всю площадь; при A 18 А^2 слой состоит из островков толщиной ~ 40 А. В этой области ниже $A \sim 37$ А^2 слой характеризуется вязкоупругими свойствами. Рассчитанные по кривой (π, A) значения поверхностного модуля сдвига показывают, что π в этой области определяется не осмотич. свойствами молекул слоя, а свойствами структурной сетки.

А. Таубман

11387. **К вопросу о процессе самоадсорбции. 1. Поверхностное натяжение растворов солей. Товбин М. В., Воевудская З. Л.,** Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 2, 173—179

Высказано предположение о существовании явления самоадсорбции, заключающегося в скоплении молекул индивидуального в-ва или р-рителя на поверхности раздела жидкой фазы с воздухом. На основании этого предположения и термодинамич. соображений установлена связь между поверхностным натяжением (σ) и упругостью паров (p) р-ров нелетучих поверхностноактивных в-в. В частности, в результате растворения в воде электролитов самоадсорбция водяных паров на поверхности р-ра приводит к уменьшению p над р-ром и к повышению σ р-ра по сравнению с p и σ чистой воды. При т-ре 25, 35 и 45° измерено σ водн. р-ров NaCl, KCl, $MgCl_2$, $BaCl_2$, KJ, Na_2SO_4 и показано, что для чистой воды и для всех р-ров указанных солей, независимо от природы растворенных поверхностнонеактивных в-в, σ однозначно зависит от p. Эта зависимость линейна и по ней рассчитана величина самоадсорбции воды, равная (в 10^{-10} *моль/см*^{2}): 14,58 при 25°, 16,32 при 35°, 19,26 при 45°. При растворении поверхностноактивных в-в эффект самоадсорбции подавляется адсорбцией растворенного в-ва, приводящей к уменьшению σ.

А. Кошевник

11388. **Адсорбция углекислого газа при —79° на высококремнеземистых песках. Сегров** (Adsorption of carbon dioxide at —79°C. on high-silica sands. Segrove H. D.), Nature, 1956, **177**, № 4517, 987—988 (англ.)

По измеренным при т-ре испарения CO_2 при атмосферном давлении S-образным изотермам адсорбции CO_2 на 4 высококремнеземистых песках (ВП) методом БЭТ вычислены уд. поверхности s ВП. Обработка ВП конц. HCl, как правило, уменьшает s. Отношение $s : s'$ (s' — внешняя поверхность зерен, вычисленная по воздухопроницаемости образцов) в случае ВП изменяется при такой обработке от $\sim$5 до $\sim$80 и превышает $s : s'$ для кварца или размолотых ВП и стекла. Это подтверждает сделанный ранее (РЖХим, 1956, 57682) вывод о наличии на поверхности зерен ВП слоя пористого кремнезема, частично удаляемого при обработке конц. HCl.

З. Высоцкий

11389. **Диэлектрическое поглощение газов, адсорбированных на силикагеле и окиси титана в интервале километровых волн. Уолдман** (Étude de l'absorption, en ondes kilométriques, des gaz adsorbés sur gel de silice ou oxyde de titane. Waldman M. H.), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 5, 426—429 (франц.)

В интервалах 0,1—1000 *кгц* и 100—293° К измерено дебаевское поглощение (ε) C_2H_5Cl, NH_3, H_2O и *н*-C_4H_{10}, адсорбированных на тонкопористом ($\sim$ 800 *м*^{2}/*г*) силикагеле (I) и непористой двуокиси титана (II). Чистый I проявляет слабое поглощение (возможно, благодаря следам воды) с энергией активации $U \approx 0{,}34$ *эв* (РЖХим, 1955, 28625). В случае адсорбции C_2H_5Cl на I с ростом степени заполнения (θ) U достигает максимума $\sim 0{,}51$ *эв* и затем снижается до уровня 0,39 *эв*, сохраняющегося и при $\theta > 1$. Кривые (ε (макс.), θ) и (T_c, θ) (T_c — т-ра, соответствующая максимуму ε) имеют резкий излом при $\theta = 1$, что подтверждает прежние результаты для H_2O, полученные в интервале километровых и сантиметровых волн (Rolland M. T., Bernard R., C. r. Acad. sci., 1951, **232**, 1098; РЖХим, 1956, 6532). Неполярный *н*-C_4H_{10} в отличие от C_2H_5Cl, NH_3 и H_2O не проявляет дебаевского поглощения. В противоположность пористому I на непористой II не наблюдается изменения ε при адсорбции C_2H_5Cl и H_2O.

З. Высоцкий

11390. **Углерод-кислородные и углерод-водородные поверхностные комплексы. Смит, Даффилд, Пьеротти, Мун** (Carbon-oxygen and carbon-hydrogen surface complexes. Smith R. Nelson, Duffield Jack, Pierotti Robert A., Mooi John), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 495—497 (англ.)

С помощью разработанного авторами микроаналитич. метода определения кол-ва поверхностных углерод-кислородных комплексов (УКК) изучено восстановление графона (I) (уд. поверхность S 80 *м*^{2}/*г*: зольность 0,02%) и активных углей из сахарозы (II) (1000 *м*^{2}/*г*; <0,005%) и из скорлупы кокосовых орехов (III) (1050 *м*^{2}/*г*; 0,2%) водородом при 1000°. При этом УКК полностью удаляются, не замещаясь углерод-водородными комплексами (УВК); после обработки H_2 I—III быстро поглощают O_2 из воздуха, причем I — исходное кол-во O_2, а II и III лишь доли его. Откачка при 110° удаляет главную часть O_2 с поверхности I, но не разрушает УКК II и III. Обработка H_2 всегда уменьшает кол-во УВК, что авторы объясняют действием высокой т-ры (1000°), а не присутствием H_2. H_2 распределен по всей массе I-III, причем в I конц-ия H_2 внутри зерен выше, чем в поверхностном слое. Измерено кол-во УКК после обработки I-III воздухом, N_2O, NO и H_2O.

З. Высоцкий

11391. **Рост слоев льда на поверхностях анатаза и йодида серебра. Караш, Чампион, Халси** (The growth of ice layers on the surfaces of anatase and silver iodide. Karasz F. E., Champion W. M., Halsey G. D., Jr), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 376—378 (англ.)

На применявшихся ранее (РЖХим, 1955, 23389; 1956, 46578) для исследования адсорбции (А) Хе образцах анатаза (I) и йодида серебра (II) измерены изотермы А: 1) Ar (—196°) на чистом I и образцах I, на которых предварительно адсорбировано 1, 2, 3, 4, 8 и 12 монослоев H_2O; 2) N_2(—196°) на I и на I с 1, 2, 4 и 8 слоями H_2O и 3) Ar (80°К) на II и на II с адсорбированной H_2O. Пары H_2O, получавшиеся разложением отмеренного кол-ва $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, осторожно наслаивались на I при медленном охлаждении адсорбционного сосуда от 20 до —70° в течение >12 час. и на II при охлаждении от —40 до —75° за 48 час. Показано, что изотермы Ar и N_2 на I различимы до 3 слоев H_2O, а далее — сливаются. Изотермы Ar на чистом II и после А H_2O на нем совпадают, причем установлено, что при —45 ,2° А H_2O на II столь мала, что ее нельзя было измерить. Сделан вывод, что на II не происходит наслаивания льда при равновесных условиях из-за энергетич. несоответствия поверхностей II и решетки льда.

З. Высоцкий

11392. **Исследование методов определения адсорбционной способности активного угля. III. Определение**

обесцвечивающей способности с помощью сесквисульфата титана. **А к а д з а в а, И н о у э, Я г и, М и я д з и м а** (活性炭の吸着力試験法.第 3 報.硫酸第一チタンによる脱色力試験法 。赤澤爾三郎, 井上正敏, 八木千鶴子, 宮嶋鼎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 1, 33—36 (япон.; рез. англ.)

Разработан простой, применимый в пром-сти метод определения обесцвечивающей способности (ОС) активного угля, основанный на определении конц-ии неадсорбированного остатка метиленового голубого в р-ре с помощью $Ti_2(SO_4)_3$ при 60° во избежание окисления Ti^{3+}; избыток $Ti_2(SO_4)_3$ обратно титруется р-ром железоаммиачных квасцов. Метод дает результаты, хорошо согласующиеся с непосредственным определением ОС колориметром Дюбоска. Р-ры Ti^{3+} готовились из губчатого Ti высокой степени чистоты растворением в разб. H_2SO_4 или HCl в токе CO_2. Часть II см. J. Pharmac. Soc. Japan, 1949, 69, 330. З. Высоцкий

11393. Теплоты смачивания силикагелей различной степени гидратации некоторыми органическими жидкостями. А л е к с а н д р о в а Г. И., К и с е л е в В. Ф., К р а с и л ь н и к о в К. Г., М у р и н а В. В., С ы с о е в Е. А., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 2, 283—286

Определены теплоты смачивания единицы поверхности дегидратированных при 300—900° силикагелей (СГ) различной пористой структуры абс. метанолом (Q_1), *н*-пропанолом (Q_2) и неполярным *н*-гептаном (Q_3). Q_1 не зависит от характера пористости СГ; Q_2 и Q_3 для крупнопористых СГ выше, чем для мелкопористого, что объясняется влиянием пор, возрастающим при переходе к более крупным молекулам C_3H_7OH и C_7H_{14}. Q_1 и Q_2 линейно возрастают со степенью гидратации (θ_{H_2O}) поверхности СГ, что подтверждает (см. ссылку) предположение о неоднородности поверхности СГ. Q_3 почти не зависит от θ_{H_2O}. Сделан вывод, что большинство прежних данных по теплотам смачивания СГ не сопоставимы между собой, так как не учитывалась зависимость Q от θ_{H_2O} и характера пористости СГ (см. РЖХим, 1956, 77773). З. Высоцкий

11394. Равновесие и кинетика адсорбции детергентов. Обобщенная теория равновесия. Ф а в а, А й р и н г (Equilibrium and kinetics of detergent adsorption — a generalized equilibration theory. F a v a Antonino, E y r i n g Henry), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 890—898 (англ.)

Радиохимически исследована адсорбция (А) додецилбензолсульфоната Na (I), меченного S^{35}, на хлопчатобумажной ткани (Т) и на поверхностях Ni и Pb. Величина адсорбции определялась с точностью до 10^{-8} *г*. Показано, что изотермы А на Т имеют резко выраженный максимум, причем с уменьшением pH А сильно возрастает, а в щел. области заметно снижается по сравнению с нейтр. средой. Положение максимума соответствует примерно области крит. конц-ии мицеллообразования C (кр.) I, равной $2{,}5—3{,}0 \cdot 10^{-3}$ *М*. Теплота адсорбции I $\sim 0{,}8$ *ккал*. Аналогичный вид имеют изотермы на Ni и Pb. Установлено, что кинетика А и десорбции I на Т может быть представлена одним и тем же приведенным ур-нием $-d\varphi / d\tau = 2k\varphi \sin h (b\varphi)$ (1), в котором $\varphi = (a_\tau - a_f) / (a_0 - a_f)$ (a_0, a_τ и a_f — величины адсорбции в моменты 0, τ и ∞, k — константа скорости процесса, значения которой различны для адсорбции и десорбции, b — константа, одинаковая для обоих процессов). Предполагая, что мицеллы I наименьшего размера, образующиеся при конц-иях, близких к C (кр.), адсорбируются сильнее, чем более крупные агрегаты, авторы объясняют причину возникновения максимума на изотермах А и на основе общей теории скорости р-ций дают обоснование ур-нию (1). Из сопоставления полученных результатов с закономерностями моющего действия делается вывод, что процесс отмывания загрязнений может быть описан ур-нием, аналогичным (1): $-dS / d\tau = 2Sk_S \sin h (b_S S + b_D D)$, где S и D — адсорбированные кол-ва загрязнения и детергента. А. Таубман

11395. Адсорбция сахаров монтмориллонитом. I. Рентгенографическое изучение. II. Химическое изучение. Г р и н л е н д (The adsorption of sugars by montmorillonite. I. X-ray studies. II. Chemical studies. G r e e n l a n d D. J.), J. Soil Sci., 1956, **7**, № 2, 319—328; 329—334 (англ.)

I. Изучено изменение рентгенограммы монтмориллонита (I) при адсорбции (А) ряда сахаров. При испарении р-ров сахаров, начиная с конц-ии 1% и выше, образуются агрегаты, порошкограммы которых дают большее значение для межплоскостного расстояния d (001), чем у чистого I. При А сахаров могут образоваться комплексы с одним или двумя характерными значениями прироста межплоскостного расстояния Δ. Для комплексов, образованных с одним рядом молекул в каждой межплоскостной области I, величина Δ весьма близка к толщине молекулы сахара, рассчитанной автором по моделям молекул. Для α- и β-форм получаются два значения Δ. Напр., для α-глюкопиранозы и β-глюкопиранозы найдены Δ соответственно 5,3—5,4 и 4,8 А, а соответствующие толщины молекул 5,3 и 4,7 А. Для β-глюкозы, 2,4,6-триметилглюкозы и целлобиозы значения Δ близки: 4,7; 5,1; 4,9 А, что доказывает плоскую конфигурацию адсорбированных молекул между кислородными атомами алюмосиликатных слоев. Второе значение Δ, соответствующее А двух слоев молекул сахара, для рамнозы и 4,6-диметилглюкозы вдвое выше, чем первое. Для остальных сахаров при А второго слоя Δ растет меньше чем в два раза; очевидно, благодаря образованию водородных связей происходит частичное взаимопроникновение молекул сахара. А сахаров на I растет с увеличением конц-ии исходного р-ра до 4%-ной. Катион I влияет на энергию А; А для одного и того же сахара и разных форм I растет в ряду $K < Ca < Mg < H < Na$. Большая А на Na — I, по-видимому, связана с более полным диспергированием его в водн. суспензиях. Метилированные глюкозы адсорбируются значительно сильнее, чем незамещенные сахара, а карбоксил- или аминозамещенные — слабее; А дисахаридов сильнее, чем моносахаридов.

II. Изучение А сахаров на I хим. методом, по уменьшению конц-ии р-ра сахара после взбалтывания с суспензией I, подтверждает результаты рентгенографич. исследования. Значительное усиление А при метилировании может быть объяснено образованием водородных связей между отрицательно заряженными атомами О на межламелларных поверхностях I и электроположительными атомами С метоксильных групп, а также склонностью метилированных сахаров к полимеризации. Амино- и карбоксильные группы несколько уменьшают А. Для аминосахаров и к-т А максимальна при pH 4—5; по-видимому, катионные формы аминосахаров адсорбируются на отрицательно заряженных местах частиц I, а анионы сахарных к-т — на положительных зарядах, имеющихся на ребрах решетки I в кислом р-ре. А к-т растет при pH > 7, по-видимому, благодаря осаждению нерастворимых солей. Полисахарид, выделенный из почвы, сильно адсорбируется на I — до 13,9 *г* на 100 *г* I из 1%-ного р-ра; А глюкозы и метилированной глюкозы в этих же условиях — 2,1 и 4,2 *г* на 100 *г* I. И. Слоним

11396. Электролитическое взаимодействие найлона с водными растворами соляной кислоты. У о л л, Б е р е с н е в и ч (Electrolytic interaction of nylon with aqueous solutions of hydrochloric acid. W a l l F. T.,

Beresniewicz A.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 692—698 (англ.)

В интервале $1 < pH < 8$ теоретически и экспериментально исследованы 3 стадии абсорбции (А) HCl найлоновым волокном (НВ) из водн. р-ра при нескольких т-рах: 1) первичная А HCl на концевых NH_2-группах НВ (когда их больше, чем концевых групп COOH); 2) присоединение HCl к биполярным ионам НВ и 3) связывание HCl амидными группами НВ из конц. р-ров HCl. Эксперим. результаты удовлетворительно согласуются с теорией (РЖХим, 1954, 19695). По температурной зависимости А вычислены теплоты А всех стадий, равные соответственно 13,5; 6,4 и $\sim$ 2—3 *ккал/моль*. Дано сравнение А HCl на НВ и на шерсти; в последнем случае А в интервале 25—50° практически не зависит от т-ры, а концевые группы COOH кератина шерсти обладают более сильными кислотными свойствами.
З. Высоцкий

11397. Успехи хроматографии. Хроматография радиоэлементов на бумаге. Краткое резюме доклада. Ледерер (Progrès récents de la chromatographie. Chromatographie sur papier des radioéléments. Bref résumé de l'exposé. Lederer Michael), Probl. et techn., 1956, № 29, 35—37, 39, 41, 43—45 (франц.)

Краткий очерк техники хроматографии неорганич. в-в на бумаге, с применением водно-органич. смешанных р-рителей с различной полярностью (этанол с 20% 2 н. уксусной к-ты, бутанол, насыщ. 1 н. HCl, коллидин, насыщ. 0,4 н. HNO_3 и т. п.). Формулируется ряд практич. выводов о связях, существующих между значениями R_f и природой р-рителей, объясняемых наличием или отсутствием комплексообразования или влиянием ионного обмена и молекулярной адсорбции на бумаге. Отмечается различие значений R_f для макро- и микроколичеств хроматографируемых в-в, наблюдаемое главным образом при разделении смесей природных радиоактивных элементов и некоторых искусств. радиоэлементов один от другого (Na^{32}, Rh^{106}, Pd^{103}, Zn^{65}, U^{233}, Pa^{233}, Fe^{55}) и при выделении радиоэлементов (Co^{60}) из смеси с сопутствующими элементами и носителями.
В. Л. Анохин

11398. О поведении комплексных ионов при хроматографировании на бумаге. III. «Удерживающая» хроматография с комплексообразователем в подвижной фазе. Эрдем, Прейс. IV. Хроматограммы, образованные труднорастворимыми солями. Эрдем, Зейлер (Über das Verhalten von komplexen Ionen bei der Papierchromatographie. III. Retentionschromatographie mit Komplexbildner in der mobilen Phase. Erdem B., Prijs B. IV. Retentionschromatogramme durch Bildung schwerlöslicher Salze. Erdem B., Seiler H.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 5, 1218—1220; 1232—1233 (нем.; рез. англ.)

III. Описаны опыты хроматографирования на бумаге катионов Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} и UO_2^{2+} с использованием в качестве р-рителя смеси тетрагидрофурана с водой (отношение 90 : 10), диоксана с водой (70 : 30), тетрагидрофурана с изопропиловым спиртом и водой (10 : 70 : : 20) или, в случае Ni^{2+} и Co^{2+}, смеси спирта с 5 н. HCl (90 : 10) с добавкой к каждому р-рителю по 0,1% лейцина, служащего комплексообразователем. Если на лист бумаги нанести пятна солей перечисленных катионов и производить хроматографирование указанными р-рителями в восходящем потоке, то после высушивания и опрыскивания нингидрином появляется широкая полоса, окрашенная в фиолетовый цвет за счет лейцина. Внешняя граница полосы изрезана углублениями на местах, отвечающих движению пятен катионов, сосредоточенных в глубине впадин, в чем можно убедиться, окрасив их рубеано-водородной к-той.

IV. Для дальнейшего исследования метода «удерживающей хроматографии» Виланда (Wieland Th., Feld U., Angew. Chemie, 1951, **63**, 258) сравнено действие комплексообразующих реагентов и реагентов, образующих нерастворимые осадки. На бумагу наносились пятна стеариновой, лауриновой, капроновой, бензойной к-т (осаждающие реагенты) и для сравнения, пятна нескольких оксикислот (комплексообразователи). Р-рителем служила смесь диоксана с водой (70 : 30) с добавкой 0,1% ацетата Cu^{2+}, подкисленного уксусной к-той. После 75-минутного проявления хроматограммы производилось опрыскивание рубеановодородной к-той. В этом случае глубокие впадины появились на местах, отвечающих пятнам стеариновой к-ты и $CH_3(CH_2)_{15}$-CHOH · COOH, на остальных местах столь же явно выраженных впадин не обнаружено. Такая же картина наблюдается при замене Cu^{2+} на Pb^{2+} и окрашивании сернистым аммонием. Замена р-рителя на смесь спирта с 0,01 н. уксусной к-той (80 : 20) или на смесь 0,01 н. уксусной к-ты или тетрагидрофурана, слегка подкисленного уксусной к-той, с водой (90 : 10) вызывает появление впадин на местах других к-т. Авторы делают вывод, что «удержание» р-рителя (т. е. образование впадин) в большей мере зависит от образования нерастворимых в данном р-рителе осадков, нежели от наличия комплексообразования. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 49108.
В. Анохин

11399. Кратные пятна при радиальной хроматографии неорганических веществ на бумаге. Васудева-Муртхи, Нараян (Multiple spot phenomenon in inorganic circular paper chromatography. Vasudeva Murthy A. R., Narayan V. A.), Current Sci., 1956, **25**, № 5, 145—146 (англ.)

Приблизительно в 10% опытов по радиальной хроматографии неорганич. в-в на бумаге (РЖХим, 1956, 43468) при соблюдении одинаковых условий наблюдается образование бахромчатых краев хроматографич. зон, что, по-видимому, следует приписать наличию поверхностноактивных в-в, природа которых еще не установлена. При применении бутанола, насыщ. 4 н. уксусной к-той в качестве р-рителя, Cu^{2+} и Cd^{2+} образуют при наличии нескольких анионов (сульфатов, хлоридов, нитратов и ацетатов) несколько зон, соответственно числу присутствующих анионов. Это явление следует приписать существованию равновесия образования ионных пар с различными анионами. Несколько зон наблюдается и при применении в составе р-рителя в-в, образующих комплексы с изучаемым катионом, напр. при хроматографировании Cd^{2+} содержащими NH_3 р-рителями, Co^{2+} — ацетоуксусным эфиром и Cu^{2+} — бензилацетоном.
В. Анохин

11400. Теория и применение элюционного анализа в распределительной хроматографии инсулина на колонке с системой растворителей 2-бутанол — смесь дихлоруксусной и соляной кислот. Карпентер, Хесс (The theory and use of elution analysis in the partition column chromatography of insulin between 2-butanol and dichloroacetic acid, hydrochloric acid solvent systems. Carpenter Frederick H., Hess George P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3351—3359 (англ.)

Излагается теория распределительной хроматографии с использованием представления о теоретич. тарелках (РЖХим, 1956, 546, 46594), отвечающих последовательным состояниям равновесия при продвижении в-ва в колонке при его распределении между двумя жидкими фазами, применительно к хроматографии инсулина. Неподвижной фазой служит слой гифлосуперцела, пропитанный нижней водн. фракцией системы из 2-бутанола, дихлоруксусной и соляной к-т; подвижной фазой служит верхняя фракция. Определение инсулина в пробах производилось спектрофотометрически по

полосе 275 $m\mu$. В предварительных опытах при 0,5% дихлоруксусной к-ты в смеси наблюдалось разделение инсулина на три фракции, что, однако, следует считать артефактом, обусловленным наложением дополнительного эффекта изменения относительного состава жидких фаз под влиянием самого инсулина, а следовательно, и коэфф. его распределения. Путем варьирования конц-ии HCl в смеси и введения инсулина не в его изоэлектрич. форме, а в форме хлоргидрата, авторам удалось устранить указанную аномалию и при составе жидкой системы из 2-бутанола с 0,5% дихлоруксусной к-ты и 0,1 н. HCl реально разделить инсулин по меньшей мере на две фракции, которые разделяются еще полнее при повторном хроматографировании. В. Анохин

11401. **Хроматография на бумаге. Вводный доклад на конференции по хроматографии, состоявшейся 15—16 марта 1955 г. в Милане. Паризи** (Introduzione alla cromatografia su carta. Convegno di studi su problemi di cromatografia. Milano — 15—16 marzo 1955. Parisi Federico), Chimica e industria, 1956, **38**, № 4 304—310 (итал.)

11402. **Применения ионного обмена при изучении комплексов. Самон** (Some applications of ion exchange in the study of complexes. Salmon J. E.), Revs Pure and Appl. Chem., 1956, **6**, № 1, 24—39 (англ.)

Обзор. Библ. 58 назв. Н. Ф.

11403. **Ионные равновесия меди и цинка на катионитах. 6-е сообщение об ионитах. Ионные равновесия на бифункциональных катионитах. 7-е сообщение об ионитах. Корнац, Дёйель** (Ionengleichgewichte an Kationenaustauschern mit Kupfer und Zink. 6 Mitteilung über Ionenaustauscher. Ionengleichgewichte an einem bifunktionellen Kationenaustauscher. 7. Mitteilung über Ionenaustauscher. Cornaz J.-P., Deuel H.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 5, 1220—1226; 1227—1231 (нем.; рез. англ.)

6. Исследование равновесных соотношений при обмене катионов переходных элементов на катионитах сильно осложняется наличием побочных р-ций как в р-ре (гидролиз, сопровождающийся полимеризацией его продуктов и образованием коллоидов, комплексообразование с анионом и т. п.), так и в катионите (комплексообразование с функциональными группами, окислительно-восстановительные процессы и т. п.). Эти явления вызывают часто наблюдаемую необратимость ионообменного процесса. Во избежание таких осложнений и для получения колич. данных, авторы при исследованиях ионообменного равновесия Cu^{2+} и Zn^{2+} применяют их перхлораты (в некоторых опытах сульфаты), т. е. соли с анионом, наименее склонным к комплексообразованию, при низких конц-иях (10^{-3} н.). Катиониты применяются в H^+-форме. Приближение к равновесию контролируется анализом последовательно отбираемых проб р-ра со введением в расчеты соответствующей поправки. На образцах сильнокислотного катионита дауэкс-50 изотермы поглощения Cu^{2+} и Zn^{2+} в начальной стадии резко возрастают и при степени обмена $X = 0{,}2$ достигают свыше 90% насыщения полной емкости. На слабокислотном амберлите IRC-50 и на пермутите H-70 со слабой поперечной связанностью наблюдается обратная картина: чрезвычайно малая степень поглощения при значениях X до 0,9 и аномальное расположение катионов Na^+ и H^+ в ряду относительной избирательности адсорбции: $Na^+ < Ca^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} \ll H^+$. На амберлите IRC-50 в NH_4^+-форме Cu^{2+} более избирательно сорбируется, нежели комплексный катион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, благодаря тому, что координационно-ненасыщ. простой катион легче вступает в комплексообразование с функциональными группами катионита.

7. Если относительное расположение обменивающихся катионов по величине их сорбционной избирательности на сильнокислотном и на слабокислотном катионитах противоположно (см. сообщение 6), то в случае бифункционального катионита, содержащего группы SO_3H и COOH, следует ожидать появления S-образных изотерм ионообменной адсорбции. Опыты по обмену катионов Cu^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, Zn^{2+}, K^+ и Li^+ на H-формах бифункционального катионита леватит H-236 или смеси сильнокислотного дауэкса-50 и слабокислотного амберлита IRC-50 полностью подтверждают это предположение: все изотермы имеют ясно выраженные точки перегиба, а в случае Zn^{2+} и Cu^{2+} на смеси катионитов наблюдается длинный (в пределах X 0,2—0,85) горизонтальный участок. Последнее характерно, по-видимому, для случая, когда нет непосредственного взаимодействия сильных и слабых кислотных групп, в то время как при совместном присутствии групп обоих типов в единой структуре полимера (леватит H-236) S-образные кривые располагаются более полого и с бо́льшим различием в величинах избирательности для разных катионов, чем в смеси катионитов. Сообщение 5 см. РЖХим, 1957, 605. В. Анохин

11404. **Кинетика ионного обмена в неводных системах. Вильсон, Лапидус** (Kinetics of nonaqueous ion exchange systems. Wilson Stafford, Lapidus Leon), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 6, 992—998 (англ.)

Исследована скорость поглощения *н*-бутиламина из водно-спиртовых р-ров в статич. условиях на навесках моносульфатных катионитов дауэкс-50 и пермутит Q в H-форме в зависимости от состава р-рителя, при строгом контроле степени влажности катионита, от размеров его зерна, от степени поперечной связанности (8 и 16% ДВБ у образцов дауэкс-50 и 3 и 15% ДВБ у пермутита Q), от конц-ии амина и от скорости перемешивания. Анализ результатов на основе теории кинетики ионного обмена (РЖХим, 1953, 8317; 1955, 1909) приводит авторов к выводу, что стадией, определяющей скорость, является не диффузия через пограничный слой жидкости, а диффузия внутри зерна со значениями коэфф. диффузии $4{,}48—1{,}74 \cdot 10^{-5}$ на смоле с 3% ДВБ и $3{,}99 \cdot 10^{-6} — 3{,}10 \cdot 10^{-7}$ на смоле с 15% ДВБ, при изменении содержания спирта в р-рителе от 78 до 92%. В. Анохин

11405. **Гели полиэлектролитов и ионообменные реакции. Райс, Гаррис** (Polyelectrolyte gels and ion exchange reactions. Rice Stuart A., Harris Frank E.), Z. phys. Chem., 1956, **8**, № 3-4, 207—239 (англ.)

Теоретический анализ модели полиэлектролитов Качальского дополнен авторами с учетом электростатич. взаимодействия между зарядами, фиксированными в сетке полимера, и противоионами. Дан вывод выражения для свободной энергии этого взаимодействия при наличии сил упругости набухшего геля и на этой основе выведена ф-ла для константы равновесия обмена в функции чисел обменных мест n_σ и n'_σ, занятых образованными с ионами σ и σ' ионными парами, и числа незанятых мест n_0: $K^{\sigma}_{\sigma'} = (c_{\sigma'} / c_\sigma)[n_\sigma + (n_0 c_\sigma / \Sigma_{\sigma \neq 0} \; c_\sigma)] \cdot [n_{\sigma'} + (n_0 c_{\sigma'} / \Sigma_{\sigma \neq 0} c_\sigma)]^{-1}$, где c_σ и $c_{\sigma'}$ — конц-ии соответствующих ионов во внешнем р-ре. Приведены численные расчеты параметров выведенных ур-ний для нескольких гипотетич. смол (с 5, 15 и 25% поперечной связанности) и показано, что теоретич. значения K^{Na}_{K} очень хорошо согласуются с полученными экспериментально. В. Анохин

11406 Д. **Исследование динамики адсорбции смеси уксусной и масляной кислот из водных растворов на зернах активного угля. Лотменцева Е. М.**

Автореф. дисс. канд. хим. н., Краснодарск. пед. ин-т, Краснодар, 1956

См. также: Адсорбция 14183—14186. Поверхн. натяжение 12283; 3451Бх. Исслед. поверхностей 12232, 12285. Хроматография 11995—11997, 12036, 12196, 12260, 12284; 3391Бх, 3395Бх, 3401Бх, 3404Бх. Ионный обмен 11992, 11994, 11999, 12045, 14184. Электрофорез 11998; 3376Бх, 3405Бх, 3406Бх, 3408Бх, 3461Бх. Тонкие пленки, монослои 12305, 14094, 14128.

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

11407. О природе пластичности и структурообразования в дисперсных системах. Ребиндер П. А., Сб. посвящ. памяти акад. П. П. Лазарева, М., АН СССР, 1956, 113—131

Обзор работ, выполненных под руководством автора. Библ. 24 назв. Н. Фукс

11408. Об измерении и описании структурной вязкости. Шурц (Einige Bemerkungen zur Messung und Darstellung der Strukturviskosität. Schurz Josef), Kolloid-Z., 1956, **148**, № 1-2, 76—82 (нем.)

Описываются изменения, сделанные в капиллярном вискозиметре высокого давления Умштеттера и облегчающие измерения, особенно при высоких напряжениях. При измерении вязкости η р-ров вискозы получены результаты, согласующиеся с ур-нием Мескатта $\eta = \eta_0 \exp(-\Delta\eta\tau)$ (1), где τ — напряжение сдвига, η_0 — вязкость при $\tau = 0$, полученная по методу падения шарика, $\Delta\eta$ — угловой коэфф. прямой в координатах ($\lg\eta$, τ), принимаемый за меру структурной вязкости. Полагая, что при достаточно медленных изменениях градиента скорости (D) изменения структуры происходят изотермически и термодинамически равновесно, что изменение свободной энергии $\Delta F = bD$ (b — коэфф. пропорциональности) и что вероятность наличия определенной вязкости равна η / η_0, автор теоретически получает соотношение $\eta = \eta_0 \exp(-bD / kT)$ (2). Если приближенно принять $\tau = \eta' D$, где η' — эффективная вязкость, то из сопоставления ур-ний (1) и (2) следует, что $\Delta\eta$ пропорционально $1 / T$. Эксперим. данные автора подтверждают этот вывод. Б. Шахкельдян

11409. Степень гидратации частиц коллоидной кремнекислоты в водном растворе. Айлер, Долтон (Degree of hydration of particles of colloidal silica in aqueous solution. Iler R. K., Dalton R. L.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 955—957 (англ.)

Исследована вязкость η золей SiO_2, содержащих неагрегированные частицы размером 3,5—7 $m\mu$ и обладающих уд. поверхностью A 400—800 $м^2/г$. η измерялась вискозиметрич. пипеткой Оствальда при 25°. При этом во избежание электровязкостного эффекта pH золей снижался до 2. С помощью ур-ния Муни (Mooney M., J. Colloid Sci., 1951, 6, 162) $\ln \eta = 2{,}5C / (1 - 1{,}43C)$ рассчитана объемная доля C дисперсной фазы, в состав которой входят негидратированные частицы SiO_2 и вода, иммобилизованная на их поверхности. Степень гидратации S в процентах от веса SiO_2, рассчитанная по ф-ле $S = P / [0{,}00566P + C(1 - 0{,}00566P)]$, где P — весовая конц-ия золя, составила для золей, различающихся по конц-ии и величине A, 79—89%. При этом η золей не зависит от pH и присутствия солей, а S — от P. Рассчитано число молекулярных слоев воды на поверхности частиц в предположении, что поверхность покрыта группами SiOH и что на каждую такую группу приходится по 2 молекулы иммобилизованной воды. Показано, что образуется мономолекулярный слой воды, связанный водородной связью с поверхностью частиц. Л. Эдельман

11410. К теории диффузии и седиментации в бинарных растворах неэлектролитов. Хазе (Zur Theorie der Diffusion und Sedimentation in binären Nichtelektrolytlösungen. Haase R.), Kolloid-Z., 1956, **147**, № 3, 141—146 (нем.)

Развивается формальная теория седиментации и диффузии в бинарных р-рах и выводятся общие ур-ния для седиментационного равновесия и взаимосвязи коэфф. седиментации и диффузии при любых конц-иях компонентов. Общепринятые сравнительно простые ф-лы для расчета мол. веса полимеров получаются как частные случаи этих общих ур-ний применительно к разб. р-рам. С. Френкель

11411. Возможность определения молекулярного веса коллоидных частиц путем ультрацентрифугирования в электрическом поле. Шелудко (A possibility for the determination of molecular weights of colloidal particles by ultracentrifugation in an electric field. Scheludko A.), J. Colloid. Sci., 1956, **11**, № 2, 167—170 (англ.)

Произведен теоретич. расчет седиментационного равновесия, возникающего при конкуренции центробежного и электрич. полей, приложенных к макромолекулярному р-ру в непроводящем р-рителе. На каждую частицу с электрофоретич. подвижностью u действует сила $vB = uB\varphi - m\omega^2 x$, где v — скорость движения этой частицы в радиальном направлении, B — ее коэфф. трения, φ — напряженность электрич. поля, ω — угловая скорость ротора, m — разность масс частицы и равного объема среды, x — расстояние частицы от оси вращения. На расстоянии $x_0 = uB\varphi / m\omega^2$ сила, действующая на частицы, равна нулю. При $m < 0$ (а соответствующий р-ритель всегда можно подобрать) по истечении некоторого времени в x_0 возникает максимум конц-ии. При наличии дискретного распределения по $uB / m = us$ (s — седиментационный коэфф.) возникает несколько таких максимумов. Локализуя на седиментационных диаграммах $(x_i)_0$ или измеряя распределение конц-ии около этих точек, можно обычным путем определить мол. вес. Далее обсуждается проблема разрешающей силы (миним. различие m, необходимое для разделения максимумов) и оценивается время, необходимое для установления равновесия. С. Френкель

11412. Определение парциальных удельных объемов методом дифференциальной седиментации. Мартин, Кук, Уинклер (The determination of partial specific volumes by differential sedimentation. Martin W. G., Cook W. H., Winkler C. A.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 6, 809—814 (англ.)

На основе теоретич. анализа скорости седиментации макромолекул в обычной и тяжелой воде получено следующее ур-ние, связывающее парц. уд. объем соответствующего полимера с седиментационными коэфф. S ($i = 1$ для H_2O и 2 для D_2O): $\overline{V} = (\eta_2 / \eta_1 - ks_1 / s_2) \times (\rho_1\eta_2 / \eta_1 - \rho_2 s_1 / s_2)^{-1}$. Здесь η_i и ρ_i — вязкость и плотность среды, в которой происходит седиментация, а k — множитель ~ 1, равный отношению мол. весов полимера в D_2O и H_2O. Это различие носит отнюдь не фиктивный характер и обусловлено возможным обменом лабильных водородных атомов макромолекулы с дейтерием, благодаря чему она «утяжеляется». Приведенная ф-ла проверялась на р-рах бычьего сывороточного альбумина, альгината натрия и поливинилового спирта, для которых при 25° получено соответственно $\overline{V} = 0{,}74 \pm 0{,}01$, $0{,}54 \pm 0{,}06$ и $0{,}79 \pm 0{,}01$ $см^3/г$ в удовлетворительном согласии с данными пикнометрич. или флотационных определений (Dayhoff M. D. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2515). Седиментационный

метод определения $\overline{V}$ может быть с успехом применен для мало доступных в-в, при неопределенных конц-иях и т. п. С. Френкель

11413. Эффекты концентрационной зависимости седиментационного коэффициента в скоростном ультрацентрифугировании. Фудзита (Effects of a concentration dependence of the sedimentation coefficient in velocity ultracentrifugation. Fujita Hiroshi), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1084—1090 (англ.)

Дано в замкнутой форме решение дифференциального ур-ния Ламма для седиментации гомог. в-ва в ультрацентрифуге. В отличие от известного факсеновского решения, принимались во внимание секториальное разбавление и зависимость седиментационного коэфф. s от конц-ии C; при этом было положено $s = s_0(1-kC)$ (индекс «0» соответствует бесконечному разбавлению). Показано, что с увеличением k или C_0 (исходной конц-ии) кривая градиента конц-ии dC/dx, воспроизводимая на седиментационных диаграммах, существенно обостряется и, в целом, смещается в сторону р-рителя («запаздывает»), однако симметрия при этом сохраняется, за вычетом самых краев. Выведено простое приближенное ур-ние, предсказывающее положение x_m максимума кривой dC/dx в функции времени. При этом сделан следующий важный для практики вывод: при достаточно малых временах ультрацентрифугирования (t) имеет место соотношение $\ln(x_m/x_0)/\omega^2 t \approx \approx s_0(1-kC_0)+s_0(1-kC_0)(s_0\omega^2 t)$ (ω — угловая скорость, x_0 — положение мениска). Так как в большинстве реальных опытов $C_0 < 0{,}01$ и $\omega^2 s_0 t \approx 0{,}1$, обычно можно удовлетвориться первым членом этого ур-ния, т. е. считать $\ln(x_m/x_0)$ линейной функцией t. Иными словами, благодаря запаздыванию x_m общепринятое графич. построение ($\lg x_m$, t) дает значение $s = s_0(1-kC_0)$, соответствующее исходной, а не средней за время опыта конц-ии, как обычно принималось. Выведено также ур-ние, предсказывающее максим. высоту кривой dC/dx и позволяющее получать по седиментационной диаграмме надежные значения коэфф. диффузии. С. Френкель

11414. Седиментация дезоксирибонуклеиновой кислоты при низких концентрациях. Шутер, Батлер (Sedimentation of deoxyribonucleic acid at low concentrations. Shooter K. V., Butler J. A. V.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 5, 734—742 (англ.)

Исследована седиментация в ультрацентрифуге разб. (конц-ии 0,01—0,001 вес. %) р-ров дезоксирибонуклеиновой к-ты (I). Наблюдение за ходом седиментации велось методом поглощения в УФ-свете. Показана стабильность седиментирующей границы при малых конц-иях и произведена колич. оценка полидисперсности пяти препаратов I. Кривые распределения по седиментационным коэфф. s, экстраполированные к бесконечному разбавлению, сильно различаются, но во всех случаях захватывают область от 12 до 40—50 ед. Сведберга. Показано, что на эти распределения не влияет существенным образом время выдерживания р-ров или добавление гистона или ионов Ca^{2+}; таким образом, полидисперсность не обусловлена агрегацией. Большая ширина распределений позволяет заключить, что молекулы I не могут иметь форму жестких палочек постоянного диаметра, так как в этом случае даже большая полидисперсность по мол. весам M (по чисто гидродинамич. причинам) не могла бы вызвать заметной полидисперсности по s. Полученные результаты нельзя привести в согласие и с моделью статистич. клубка. Очевидно, макромолекулы I имеют форму клубков с большой степенью жесткости, и наблюдающаяся полидисперсность обусловлена различиями не только M, но и формы отдельных частиц. С. Френкель

11415. Электрофорез полиэлектролитов с частичной протекаемостью. Овербек, Стигтер (Electrophoresis of polyelectrolytes with partial drainage. Overbeek J. Th. G., Stigter D.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 5, 543—554 (англ.)

Произведен теоретич. расчет электрофоретич. скорости v однородно заряженной пористой сферы (полимерная модель, «гибкое ожерелье» по Дебаю) в солевом р-ре. v состоит из трех слагающих. 1. Движение, обусловленное той частью заряда, которая полностью компенсирована противоионами внутри сферы. Эта скорость равна отношению полной силы, оказываемой электрич. полем на фиксированный заряд сферы, к сумме гидродинамич. сопротивлений f отдельных «бусин», составляющих сферы. По отношению к этой части движения сфера ведет себя как полностью проницаемая для р-рителя. 2. Движение, обусловленное эффективным зарядом сферы в целом. Соответствующая слагающая v является функцией экранирующего отношения (по Дебаю) σ. 3. Движение, обусловленное противоионами снаружи сферы. Соответствующая скорость является функцией обратной толщины $\varkappa$ дебай-хюккелевской ионной атмосферы. Релаксационные эффекты во внимание не принимаются. В итоге удается выразить v в функции фундаментальных параметров Z, R, σ, $\varkappa$, и Nf, где Z — полный заряд и R — радиус сферы, а N — кол-во бусин в ней (степень полимеризации). Эта функция анализируется для ряда конкретных соотношений между указанными параметрами. Показано, что наличие противоионов приводит к относительно высокой степени проницаемости. При больших ионных силах модель пористой сферы не дает адекватного описания электрофореза, и авторы пользуются моделью статистич. клубка. Показано, что такие клубки полностью проницаемы; обсуждается применимость к ним теории Генри (Henry D. C., Proc. Soc., 1931, **A133**, 106) для электрофореза цилиндрич. стержней. С. Френкель

11416. Диэлектрическая постоянная смесей. Хаф, Рейнолдс (La constante diélectrique des mélanges. Hough J. M., Reynolds J. A.), Colloq. A. M. P. E. R. E., mars 1956, Inst. Phys. Univ. Genève, 1956, 125—127; Arch. sci., 1956, **9**, fasc. special, 36—36 (франц.)

Сравнивались эксперим. и теоретич. значения диэлектрич. проницаемости ε суспензий стекла в воздухе, CCl_4 и $C_6H_5NO_2$. Размеры частиц были порядка 100 μ, а форма варьировалась (шарики, палочки, пластинки, бесформенный порошок), и при расчетах ε соответствующий фактор формы определялся микроскопически или по де-Луру. Результаты измерений показывают, что относительно правильные значения ε могут быть вычислены по ф-лам типа Бётхера или Брюггемана (Böttcher C. J. F., Recueil trav. chim., 1945, **64**, 47; Bruggeman D. A. G., Ann. phys., 1935, **24**, 636). С. Френкель

11417. Показатель преломления коллоидных золей. Чжоу, Керкер (The refractive index of colloidal sols. Chou Adam, Kerker Milton), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 562—564 (англ.)

Теория Цимма — Дандлайкера (РЖХим, 1955, 13728), связывающая коэфф. рассеяния и показатель преломления колл. золей, проверялась на гидрозолях серы, приготовленных Ла-Меру. Характеристич. показатель преломления $[n] = (n'-n)/nc$ (n и n' — показатель преломления среды и золя, c — конц-ия золя, *г/мл*) был определен в трех диапазонах $\alpha = 2\pi r/\lambda$ (обозначения имеют стандартный смысл); согласно теории, при $\alpha < 2$ $[n]$ почти не зависит от α, а при $\alpha > 4$ $[n] = 0$, также независимо от α. Зависимость $[n]$ от размеров частиц и полидисперсности имеет место лишь вблизи $\alpha = 3$. Результаты измерений вполне согласуются с предсказаниями теории. С. Френкель

11418. Определение диаметров мицелл коллоидной суспензии селена путем спектрофотометрии. Ватийон, Ван-Грюндербек (Estimation du diamètre des micelles d'une suspension colloïdale de sélénium par spectrophotométrie. Watillon A., Van Grunderbeeck F.), Bull. Soc. chim. belges. 1956, 65, № 7-8, 657—663 (франц.; рез. англ.)

Измерены спектры поглощения моно- и полидисперсных гидрозолей Se, приготовленных путем восстановления SeO_2 гидразин-гидратом в присутствии микропримесей золота. В согласии с теорией светорассеяния Ми, положение λ(макс.) — максимума спектра поглощения монодисперсной суспензии — однозначно определяется диаметром d частиц: $d = K\lambda$ (макс.) (1), где K— подлежащая определению константа. Спектры полидисперсных суспензий характеризуются несколькими максимумами, соответствующими различным преимущественным d. Значения d монодисперсных золей Se были определены ранее методом счета частиц в ультрамикроскопе и путем электронномикроскопич. измерений (РЖХим, 1956, 571). Подстановка этих значений в (1) дает $K = 0{,}325$. Таким образом, после предварительной калибровки спектрофотометрирование может быть применено в качестве точного метода определения размеров частиц и оценки моно- или полидисперсности суспензий. С. Френкель

11419. Коэффициент рассеяния Ми для капель воды в воздухе. Пендорф (Mie scattering coefficient for water droplets in air. Penndorf Rudolf), J. Meteorol., 1956, 13, № 2, 219—220 (англ.)

Рассчитаны значения полного коэфф. рассеяния Ми (K) для аэрозолей воды в диапазоне $\alpha = 2\pi r/\lambda$ 0,1—45,0. Приведен график $K(\alpha)$ в интервале α 10—20 (область 1-го минимума и второго максимума K), на котором хорошо видна «тонкая структура» K, т. е. вторичные колебания. Для практич. целей приведены «сглаженные» значения $\bar{K}$ с точностью до 3-го знака. С. Френкель

11420. Пропускание света как мера поверхности раздела в эмульсиях. Трайс, Роджер (Light transmittance as a measure of interfacial area in liquid-liquid dispersions. Trice Virgil G., Jr, Rodger Walton A.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 2, 205—210 (англ.)

Вкратце излагается теория рассеяния света непоглощающими («водно-прозрачными») полидисперсными эмульсиями и описываются эксперим. устройство и процедура для фотографич. определения площади A поверхности раздела по пропусканию. Точность определения A превышает 10%, воспроизводимость результатов лежит в пределах 3—5%. Пропускание удается выразить в виде корреляционной функции $\ln(I_0/I) = f(\alpha A L^{0,80})$, где α — коэфф. рассеяния, являющийся функцией уд. относительной рефракции, и L — длина оптич. пути. Вид функции f был определен при одновременном измерении I_0/I и A в эмульсиях бромбензола, монохлорбензола, бензола, ксилола, керосина, циклогексана и метилэтилкетона в воде, 60%-ного водн. глицерина в метил-изобутил-кетоне и циклогексана в 60%-ном глицерине. A непосредственно определялось путем фотографирования и счета капель в единице объема. Корреляционная функция f приведена в виде графика для $\alpha AZ^{0,80}$ от 0,0 до 18,0 и может быть использована для прямых измерений A по пропусканию. С. Френкель

11421. Светорассеяние и обесцвечивающая способность белых пигментов. Еникке (Lichtstreuung und Aufhellungsvermögen weißer Pigmente. Jaenicke Walter), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 2, 163—174 (нем.)

Рассматриваются факторы, определяющие свойства пигмента: относительный коэфф. преломления m системы пигмент — среда, величина d и форма частиц, адсорбционная способность пигмента, его конц-ия, а также методы, служащие для исследования влияния этих факторов. Исследована обесцвечивающая способность F белых пигментов. С помощью феноменологич. теории светорассеяния получены выражения для F и специфич. постоянной отражения R пигмента, содержащие m и d. Оптимальные значения m, соответствующие максимуму функции R, а также соответствующие максим. значения F рассчитаны для различных пигментов и сравнены с опытными данными. На примере сульфида цинка показано, что при учете диффузного прохождения света через в-во расчет дает не только хорошо совпадающие с опытом значения оптимума F, но и весь ход зависимости этой величины от d. Э. Казбеков

11422. Критическая концентрация мицеллообразования α-сульфированных жирных кислот и их эфиров. Уэйл, Стертон (Critical micelle concentrations of α-sulfonated fatty acids and their esters. Weil J. K., Stirton A. J.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 7, 899—901 (англ.)

Определены различными методами (измерение поверхностного натяжения σ и электропроводности, титрование с красителем) крит. конц-ии мицеллообразования $c_{кр}$ и растворимость L α-сульфокарбоновых к-т $RCH(SO_3Na)$-COOH (C_{14}, C_{16} и C_{18}), их Na-солей, а также эфиров $RCH(SO_3Na)COOR'$, где R′ — алкил (C_1, C_2, C_3) или $C_2H_4SO_3Na$, при 25—28°. Все препараты тщательно очищались перекристаллизацией до исчезновения минимума на кривых (σ, c). Показано, что удлинение R вызывает снижение $c_{кр}$ в соответствии с обычной для других гомологич. рядов логарифмич. зависимостью; тот же результат имеет место и при увеличении R', но без соблюдения этой зависимости. Для сульфомиристиновой, -пальмитиновой и -стеариновой к-т $c_{кр}$ равна соответственно 0,07, 0,02 и 0,005%, что отвечает по порядку величин $c_{кр}$ в других рядах для гомологов с той же длиной цепей. При введении в молекулу второй полярной группы $c_{кр}$ и L сильно возрастают, однако не до значений, соответствующих (чего следовало ожидать) молекулам с вдвое более короткой цепью и одной полярной группой. Так, напр., $c_{кр}$ и L ди-Na-α-сульфостеарата и ди-Na-2-сульфоэтил-α-сульфостеарата имеют величину, промежуточную между значениями для додецил- и тетрадецилсульфата Na. Аналогичное соответствие имеет место и по моющему действию. Простые соли моно- и ди-Na-солей α-сульфированных к-т при обычной т-ре не образуют в р-рах мицелл, так как их $c_{кр}$ превышают конц-ии, отвечающие предельной растворимости. А. Таубман

11423. Влияние олеиновой кислоты и едкого натра на солюбилизацию бутанола-1 и 3-метилбутанола-1 в водных растворах олеата натрия. Бос, Мехротра (Effect of oleic acid and sodium hydroxide on the solubilization of butanol-1 and 3-methyl butanol-1 in aqueous solution of sodium oleate. Bose A. N., Mehrotra K. N.), J. Colloid. Sci., 1956, 11, № 3, 250—253 (англ.)

Определена солюбилизационная емкость водн. р-ров кислого и нейтр. олеата Na для бутанола-1 (I) и 3-метилбутанола-1 (II) и измерены вязкости полученных р-ров при 35°. Солюбилизация I в олеиновой к-те, нейтрализованной на 75 и 100%, одинакова. Для II нейтр. мыло является лучшим солюбилизатором, чем кислое; очевидно, солюбилизация свободной к-ты и спирта осуществляется на одних и тех же местах. Изучение вязкости систем показывает, что в них образуется два типа мицелл. При конц-ии I$<$60% в р-ре имеются гидрофильные олеомицеллы (Shulmann J. H., Riley D. D., J. Colloid Sci., 1948, 3, 383), при конц-ии I$>$60%—

лиофильные гидромицеллы. Вязкость достигает максимума при 60% **I**, а затем падает из-за уменьшения размеров мицелл. И. Слоним

11424. Можно ли рассматривать мицеллы как идеальную смесь ионов и нейтральных молекул? Сейм, Силлен, Ульфварсон (Can micelles be treated as ideal mixtures of ions and neutral molecules? Seim Jüri, Sillen Lars Gunnar, Ulfvarson Ulf), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 4, 683—686 (англ.)

С помощью потенциометрич. титрования исследованы условия равновесия в р-рах между ионами и мицеллами лауриновой к-ты (HL) и додециламина (D). При титровании общая конц-ия $B = [HL] + [L^-]$ или $[D] + [DH^+]$ поддерживалась постоянной и изучалась зависимость $(Z, (\lg h)_B)$ или $(Z, \lg [OH^-]_B)$ при $B = \text{const}$. Здесь $h = [H^+]$, и Z — среднее число элементарных зарядов на частицах. Показано, что для KL в 1 *M* KNO_3 при 25° и $Z = 1{,}0$—0,95 имеет место обратимое равновесие; при более низких значениях Z возникает осадок, медленно растворяющийся при добавлении KOH. Из хода кривых $(Z, \lg [OH^-])$ в области значений $\lg [OH^-]$ 3—5 для $B = 70$, 90 и 150 *ммоль/л*, практически совпадающих одно с другим, и условий равновесия между L^- в р-ре и твердой фазой HL, авторы заключают, что мицеллы следует рассматривать, как изолированную фазу, представляющую смесь L^- и HL. К аналогичным выводам приводит исследование системы $DH^+ + Cl^-$ в 0,5 *M* NaCl. А. Таубман

11425. Флотация и ксантаты. Теске (La flottation et les xanthates en flottation. Tesquet G.), Ind. chim., 1956, **43**, № 468, 213—214 (франц.)

11426. Явление Лизеганга. III. Строение геля. Пактер (The Liesegang phenomenon. III. The structure of the gel medium. Packter A.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 2, 150—157 (англ.)

Небольшие конц-ии H^+, Cl^-, альдегидов и детергентов мало меняют устойчивость золей хромата серебра, стабилизированных желатиной (**I**), по сильно влияют на ритмич. осаждение $AgCrO_4$ в геле **I**. Прибавление небольших конц-ий (порядка 0,002 н.) уксусной к-ты, формальдегида и, в несколько меньшей степени, высших альдегидов увеличивает расстояние между кольцами Лизеганга. Прибавление ионов Cl^- и анионных детергентов, напр. додецилсульфата натрия, уменьшает расстояние между кольцами; уменьшение коэфф. *A* в выражении для коэфф. размещения. *K* (РЖХим, 1955, 51656) подчиняется ур-нию Фрейндлиха $-\Delta A = \alpha\, [C_{Cl}/C_S]^n$, где C_S — конц-ия золя. Устойчивость золей $AgCrO_4$ в водн. р-рах **I** непрерывно растет с конц-ней **I** $C_{(\text{ж.})}$; ритмичность осадков $AgCrO_4$ в геле не меняется при увеличении $C_{(\text{ж.})}$ сверх 2—3%. Полученные результаты показывают, что при $C_{(\text{ж.})} > 3\%$ образуется большое число поперечных связей между молекулами **I** в геле и не остается свободных карбоксильных или аминных групп для защиты частиц золя. Ионы Cl^- и анионные детергенты разряжают группы NH_3^+ в полипептидной цепи и уменьшают защитное действие; тот же эффект производят катионные детергенты при $pH > 7$. Прибавление ионов H^+ и формальдегида увеличивает кол-во свободных карбоксильных групп, и защитное действие усиливается. В водн. р-рах **I** связывание полипептидных цепей значительно меньше и влияние изученных реактивов на устойчивость золей $AgCrO_4$ выражено соответственно слабее. Часть II, см. РЖХим, 1957, 4055. И. Слоним

11427. Естественный фон при измерении радиоактивности аэрозолей. Ех (Přirozené pozadí při měření radioaktivnich aerosolů. Jech Čestmír), Českosl. časop. fys., 1956, **6**, № 2, 192—200 (чеш.)

Путем измерения активности бумажного фильтра после просасывания через него воздуха в течение 4—8 час. (РЖХим, 1954, 25064) и методом ядерных фотоэмульсий (Phys. Rev., 1949, **76**, 1731) определена радиоактивность естественного атмосферного аэрозоля, вызванная продуктами распада Rn и Tn. Оба метода дали приблизительно сходные результаты. Кривая активность — время состоит из двух отрезков с большим и малым наклоном, соответствующих распаду короткоживущих (КИ) и долгоживущих (ДИ) изотопов. Показано, что доля активности, вызванная КИ, приблизительно равна отношению наклонов кривых активности исследуемого образца при $t = 0$ и активности КИ без примеси ДИ. Для уточнения величины этой доли измерение активности следует производить через 2 дня после приготовления образца, чтобы за это время полностью распались продукты распада Tn. Естественная радиоактивность воздуха весьма непостоянна, причем максим. активность в 35 раз больше минимальной. В отдельные дни наблюдалось заметное возрастание содержания ДИ, что связывается автором с проводившимися в то время в Неваде испытаниями атомного оружия. В. Свиридов

11428. Термодинамика распыления жидкости аэрозольными баллонами. Йорк (Thermodynamics of spray formation. York J. Louis), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, **7**, № 2, 204—214 (англ.)

При истечении жидкости из аэрозольного баллона под давлением ее паров происходит: 1) первичное распыление, обусловленное в основном быстрым взрывообразным испарением части жидкости вследствие понижения ее давления до атмосферного, 2) вторичное распыление образовавшихся крупных капель, 3) испарение капель и 4) увлечение окружающего воздуха движущимися каплями и образование струи аэрозоля. У обычных фреоновых баллонов быстро испаряется 14—17% фреона, после чего достигается равновесная т-ра и дальнейшее испарение происходит путем теплообмена с окружающей средой. Т-ра испаряющихся капель понижается и после испарения фреона снова повышается. Энергия расходуется на увеличение поверхности жидкости и главным образом на образование струи аэрозоля, необходимой для инерционного осаждения капель на обрабатываемых поверхностях; при учете энергии струи к. п. д. процесса относительно высок. Для очень тонкого распыления возможно применение двухфазного распылителя, в котором рабочая жидкость распыляется струей пара летучей жидкости. Возникающие при этом трудности связаны с охлаждением баллона при испарении. В. Дунский

11429. Разделение дисперсных материалов по размерам частиц. Роз, Лангмейд (Separation of particulate materials into size-ranges. Rose H. E., Langmaid R. N.), Nature, 1956, **178**, № 4531, 485 (англ.)

Если стеклянные или стальные шарики разного размера падают с некоторой высоты в небольшой стаканчик, то более мелкие отскакивают от слоя материала на дне и подпрыгивают выше, чем более крупные. При небольшой высоте стаканчика мелкие частицы значительно чаще выскакивают и собираются во внешнем сосуде. Таким образом, можно выделить фракцию близких по размерам частиц. И. Слоним

См. также раздел *Химия высокомолекул. соед.* **и рефераты**: Структурно-механич. св-ва 12250, 12251. Седиментация 14211. Детергенты 14130. Полиэлектролиты 12287. Суспензии и эмульсии 14215. Гели 14082; 3375Бх. Аэрозоли 14280, 14281.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

11430. Получение некоторых металлов, ранее считавшихся редкими. Пауэлл (The procurement of some hitherto rare metals. Powell A. R.), Chemistry and Industry, 1956, № 31, 809—812 (англ.)

Обзор. Д. Трифонов

11431. Получение тетрагидрата двойного оксалата бария и титанила для превращения в весьма чистый титанат бария. Клейбо, Суиггард, Гилкрист (Preparation of barium titanyl oxalate tetrahydrate for conversion to barium titanate of high purity. Clabaugh W. Stanley, Swiggard Edward M., Gilchrist Raleigh), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 56, № 5, 289—291 (англ.)

Для получения чистого $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ (I) к р-ру 165 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 1600 *мл* H_2O прибавляют при т-ре $\leqslant 30°$ водн. р-р $TiCl_4$ в кол-ве, соответствующем 32 *г* Ti. Полученный р-р медленно прибавляют к нагретому до 80° р-ру 185 *г* $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в 1 *л* H_2O; через 2—3 часа выпадает тяжелый кристаллич. осадок I. При прокаливании I образуется титанат Ва с ат. отношением Ti: Ba = 0,999 — 1,002. И. Рысс

11432. О полиморфизме двуокиси германия. Пфлугмахер, Келлерман (Über die polymorphie des Germani umdioxyds. Pflugmacher Annelore, Kellermann Inge), Angew. Chemie, 1956, 68, № 11, 374 (нем.)

При измерениях чисел переноса в водн. р-рах GeO_2 обнаружено, что в результате выпаривания католита и прокаливания осадка образуется нерастворимая серная модификация GeO_2 типа рутила. При такой же обработке анолита образуется обычная растворимая форма GeO_2. Авторы объясняют это явление повышением щелочности католита; результаты, полученные при добавлении к р-ру КОН или NaOH, подтверждают предложенное объяснение. В. Самсонов

11433. Получение безводного гидразина путем дегидратации гидратов гидразина с уносом водородом при нормальном давлении и в условиях полной безопасности. Паннетье, Артулари (Préparation d'hydrazine anhydre par déshydratation d'hydrazines hydratèes et entraînement par l'hydrogène, à la pression ordinaire et dans des conditions totales de sècurité. Pannetier Guy, Hartoulari Rodolphe de), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 6, 911—914 (франц.)

Метод основан на уносе безводн. N_2H_4 (I) током H_2 в условиях, исключающих возможность самопроизвольного разложения I. Р-цию между свежеприготовленной негашеной известью и гидратом I проводят в атмосфере H_2 при охлаждении реакционного сосуда водой и перемешивании в течение 2 час.; продолжительность перемешивания оказывает большое влияние на выход I. Через реакционную смесь при 85—90° пропускают ток H_2, и улавливают I в охлаждаемой льдом ловушке. Н. Полянский

11434. Моноокись серы как промежуточный продукт окисления некоторых сульфидов. Диев Н. П., Окунев А. И., Падучев В. В., Топорова В. В., Мокроносов В. С., Докл. АН СССР, 1956, 107, № 2, 273—275

С целью качеств. характеристики обжиговых газов и определения наличия в них промежуточно образующейся SO исследован спектр поглощения газа, содержащего продукты окисления CuS, FeS и ZnS при 700—1000° кислородом (применялась смесь $O_2 + N_2$ с содержанием до 3% O_2), а также проведены опыты по получению из продуктов окисления красно-оранжевого осадка на стенках ловушек, охлаждаемых жидким азотом (Schenk P. W., Platz H., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1933, **211**, 150). При скорости потока обжиговых газов, равной 3—4 *мл/сек*, обнаруживаются полосы SO с максимумами поглощения 3041, 3077, 3115, 3153, 3194 и 3234Å. При скорости газов <2 *мл/сек* полосы поглощения SO отсутствуют, что авторы объясняют быстрым разложением SO при высокой т-ре. Определение SO по методу Шенка также дало положительные результаты. В. Пикаева

11435. Перхлорилфторид, ClO_3F. Получение и некоторые физические и химические свойства. Энгельбрект, Ацвангер (Perchloryl fluoride, ClO_3F. Preparation and some physical and chemical properties. Engelbrecht Alfred, Atzwanger H.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 5-6, 348—357 (англ.)

Перхлорилфторид (I) образуется в смеси с OF_2, O_2 и Cl_2 при электролизе насыщ. р-ра $NaClO_4$ в безводн. HF на Ni-аноде при 4—7 *в* или в смеси с ClO_2F, Cl_2, O_2, Cl_2O_6 и ClF при действии разб. азотом F_2 (1 : 1) на $KClO_3$ при т-ре $\leqslant 50°$; выход I достигает 45% от ожидаемого для р-ции $KClO_3 + F_2 = KF + I$. Очистка I в обоих методах достигается пропусканием газа через р-р, содержащий 10% NaOH и 5% $Na_2S_2O_3$, и конденсацией I в охлаждаемой жидким O_2 ловушке. Газообразный I мономерен, т. кип. — 47,5±0,5, т. пл.—146 ±2°; плотность жидкого I от —110 до — 40°; d = 2,455 — — 0,00329 T, давление насыщ. пара от —112 до — 44°: $\lg P$ (*мм*) = 7,683 — 1083,8/T, ΔH испарения 4,960 *ккал/моль*, ΔS испарения 21,97, крит. т-ра 95,9°, крит. плотность 0,637 *г/см³*; измерены ортобарич. плотности I от — 79 до +92,9°. I — бесцветный газ с характерным сладковатым запахом, умеренно токсичен, не взрывает, поддерживает горение и бурно реагирует со щел. металлами при 300°, но почти не гидролизуется при нагревании с водой в запаянной трубке при 250—300°. Конц. р-р NaOH в тех же условиях количественно разлагает I до $NaClO_4$ и NaF. I хим. инерген — при комнатной т-ре только 2 р-ции могут быть проведены количественно в течение нескольких часов: р-ция с р-ром KJ в кислой среде ($I + 8J^- + 6H^+ = Cl^- + F^- + 4J_2 + 3H_2O$) и с безводн. NH_3 ($I + 3NH_3 = NH_4F + ClO_3NH \cdot NH_4$ (II)). При добавлении р-ра, содержащего Ag^+, к II осаждается чрезвычайно взрывчатый в сухом состоянии $ClO_3NH \cdot Ag$(III); растворимость III в воде равна 1 *г/см³*, в к-тах и р-ре NH_3 III легко растворим. Введением Ba^{2+} в р-р III в водн. NH_3 получен осадок взрывчатой и чрезвычайно малорастворимой Ва-соли. Анион ClO_3NH^- не разлагается р-рами щелочей, но разлагается конц. и горячими к-тами с возможным промежуточным образованием NH_2OH и $HClO_3$. Приведены кривые ИК-спектров газообразного I при трех давлениях. И. Рысс

11436. О гипотрийодитной кислоте. Павлов В. Л., Фиалков Ю. Я., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 6, 1534—1540

Период полуобмена 0,0012 *М* HJO_3 и 0,0006 *М* р-ра йода в 5 н. H_2SO_4 равен 460 час. при 18°; процесс не катализируется ионами Mn^{2+}. В тех же условиях обмен между йодом и электроположительным йодом р-ра гипотрийодитной к-ты J_3OH (I) (Scrabal A., Buchta F., Chem. Ztg, 1907, 33, 1193) заканчивается за 4—5 мин. Этим подтверждается, что исследуемый р-р содержит

11437. Исследование йодидного метода рафинирования циркония. Сообщение 2. Низшие йодиды циркония и влияние давления тетрайодида на скорость отложения металла. **Емельянов В. С., Быстров П. Д., Евстюхин А. И.**, Атом. энергия, 1956, № 3, 122—131

В развитие предыдущей работы (часть I, РЖХим, 1956, 68069) исследовалось влияние низших йодидов (НЙ) и давления паров ZrJ_4 на скорость процесса рафинирования циркония йодидным методом. После рафинирования на поверхности сырого металла обнаруживаются НЙ в виде черного, черно-коричневого, иногда синевато-черного налета. Осадок близок по составу к ZrJ_3 при т-ре реакционной колбы 300—500° и к ZrJ_2 при 620°. Связывание ZrJ_4 в НЙ на поверхности, по мнению авторов, приводит в конечном итоге при длительном йодировании к исчезновению избытка ZrJ_4 и, следовательно, к уменьшению его давления в реакционной колбе, а это, в свою очередь, к изменению скорости. Авторы считают, что другими важными факторами, влияющими на скорость процесса при давлениях $ZrJ_4 > 0{,}2 - 0{,}3$ *мм* рт. ст., являются торможение диффузионного процесса переноса металла в связи с уменьшением коэфф. диффузии компонентов газовой фазы при увеличении давления и образование НЙ у поверхности раскаленного Zr-стержня.

А. Соловкин

11438. Нитрилфториды фосфора. Зель, Лангер (Über Phosphornitrilfluoride. Seel F., Langer J.), Angew. Chem., 1956, 68, № 14, 461 (нем.)

Измельченные тример или тетрамер $PNCl_2$ гладко реагируют с фторсульфинатом К при 120—125° по ур-нию $PNCl_2 + 2KSO_2F \rightarrow PNF_2 + 2KCl + 2SO_2$; при этом степень полимеризации нитрилгалогенида фосфора не изменяется. Тройные точки $(PNF_2)_3$ (I) и $(PNF_2)_4$ (II) лежат при 27,1° и 293 *мм* рт. ст., 30,4° и 67,7 *мм* рт. ст.; т. кип. I и II равны 51,8 и 89,7°. I образует моноклинно-призматич., II — триклинно-пинакоидальные кристаллы. I и II устойчивы при 300°, при 350° I в течение 15 час. полимеризуется в резинообразное в-во. I значительно устойчивее к гидролизу, чем II; из продуктов гидролиза II легко выделяется $[PN(OH)_2]_4 \cdot 2H_2O$. Молекулярные ф-лы I и II подтверждены криоскопически (в C_6H_6) и результатами измерения плотности пара при 50 — 150°.

И. Рысс

11439. Поведение диамидофосфата натрия при нагревании, получение конденсированных имидофосфатов. Клемент, Биберахер (Das thermische Verhalten von Natriumdiamidophosphat, Darstellung von kondensierten Imidophosphaten. Klement R., Biberacher G.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 285, № 1—2, 74—85 (нем.)

Для получения $NaPO_2(NH_2)_2 \cdot 6H_2O$ (I) фениловый эфир диамидофосфорной к-ты (II) кипятят с водн. р-ром NaOH, охлаждают до 0° и осаждают I холодным спиртом. I можно получить и из $AgPO_2(NH_2)_2$ (III). Для получения III кипятят 1 ч. II с 2 ч. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и 10 ч. H_2O, р-р продувают CO_2, отделяют осадок $BaCO_3$, осаждают 10%-ным р-ром $AgNO_3$, р-р декантируют, остаток взбалтывают с водой, вводят NH_3 и затем HNO_3 до pH∼7, отфильтровывают и осаждают III добавлением HNO_3 по каплям. Для получения I смешивают III с р-ром NaBr, отфильтровывают, добавляют спирт, охлаждают до—30°, нагревают до 0° и отсасывают осадок I. Обезвоживание I до $NaPO_2(NH_2)_2$ (IV) происходит в вакууме сперва над $CaCl_2$, затем над P_2O_5 при 70°. $KPO_2(NH_2)_2$ получен нейтр-цией к-ты 1 н. KOH и испарением р-ра в вакууме при комнатной т-ре. При нагревании IV в вакууме при 155—163° происходит сопровождающееся резким увеличением объема соли отщепление NH_3 и образуется смесь линейных полимеров диамидоимидоолигофосфатов $Na_nP_nO_{2n}(NH)_{n-1}(NH_2)_2$ (V), разделяемых хроматографией на бумаге. Наличие соединения с n-2 доказано образованием $Na_4P_2O_6NH$ (РЖХим, 1956, 68076) при действии HNO_2; прочие гомологи превращаются в имидоолигофосфаты $Na_{n+2}P_nO_{2n+2}(NH)_{n-1}$ (где $n = 3,..6$), разделяемые хроматографированием на бумаге. Соединения типа V не изменяются в холодном водн. р-ре; при кипячении они разлагаются. При термич. разложении IV при 200 или 250° образуются растворимые в воде полимеры со средним числом атомов P, равным 6 или соответственно 18; последний полимер очень медленно растворяется в воде, образуя вязкий р-р.

И. Рысс

11440. Исследование антимонатов. Рикка, Д'Аморе (Ricerche sugli antimoniati. Ricca Bruno, D'Amore Giovanni), Ann. chimica, 1956, **46**, № 7—8, 483—490 (итал.)

На основании результатов криоскопич. исследования авторы подтверждают приписанную ранее антимонату калия ф-лу $KSb(OH)_6$ (Pauling L., J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 1895). Этот вывод косвенно подтверждается и методом хроматографии на бумаге, которым установлено, что целым рядом р-рителей фосфаты и арсенаты извлекаются легко, а антимонаты не элюируются.

Б. Каплан

11441. Исследование кислых антимонатов. Рикка, Д'Аморе, Белломо (Ricerche sugli antimoniati acidi. Ricca Bruno, D'Amore Giovanni, Bellomo Athos), Ann. chimica, 1956, **46**, № 7-8, 491—507 (итал.)

Методами высокочастотного и потенциометрич. титрования и спектрофотометрич. определения оптич. плотности исследована р-ция между $Sb(OH)_6^-$ и H_3O^+. Установлено последовательное протекание р-ций: $H_3O^+ + 2Sb(OH)_6^- \rightleftarrows HSb_2O_6^- + 7H_2O$ и $3HSb_2O_6^- \rightleftarrows HSb_6O_{17}^{3-} + H_2O$. При стоянии подкисленных р-ров антимонатов наблюдается постепенное увеличение оптич. плотности и повышение pH, связанные с превращением полиантимонатов в макромолекулы и дальнейшим их выпадением в виде гелей.

Б. Каплан

11442. О некоторых оксосоединениях и двойных окислах четырехвалентного ванадия. Рюдорф, Вальтер, Беккер (Über einige Oxoverbindungen und Doppeloxyde des vierwertigen Vanadins. Rüdorff W., Walter G., Becker H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 285, № 3—6, 287—296 (нем.)

При нагревании смесей Li_2O и VO_2 при 700° образуется смесь соединений V(3+) и V (5 +). Р-ция $NaVO_3 + NaN_3 \rightarrow Na_2VO_3$ (I) + 1, 5 N_2 протекает в высоком вакууме при постепенном нагревании до 450° и последующем длительном выдерживании при 600°. I кристаллизуется в тетрагональной сингонии, a 7,66, c 5,31 kX, $n = 4$, $\rho_{(рент)}$ 3,06 ρ 2,92. Коричнево-черный $Na_2V_2O_5$ получен р-циями $Na_4V_2O_7 + V_2O_3 = 2Na_2V_2O_5$ (500°, 200 час.) или $2NaN_3 + V_2O_5 = Na_2V_2O_5 + 3N_2$ (медленное нагревание до 450°, 200 час.). Нагреванием смеси CaO и VO_2 без доступа воздуха при 750—800° получен сине-черный $CaVO_3$, кристаллизующийся в типе перовскита, a 3,75±0,01 kX, $\rho_{(рент.)}$ 4,35. Шпинель CoV_2O_4 (II), a 8,39 kX, легко получается нагреванием смеси CoO и V_2O_3 без доступа воздуха; Co_2VO_4 (III) не образуется из VO_2 и CoO вследствие частичного диспропорционирования V (4 +), но существуют твердые р-ры II и III, содержащие до 90 мол. % V (4 +). Попытки получения $CoVO_3$ остались безуспешными, но в $CoTiO_3$ до 50% Ti замещаются на V (4 +) без изменения структуры ильменита. В смесях 2MgO+ + 1VO_2 также образуются неоднородные продукты; M_2VO_4(M — Co,Zn, Mg, Mn) не способны к существованию вследствие легкого диспропорционирования.

В системе Ni—V—O фазы шпинели не образуются. И. Рысс

11443. Комплексы, содержащие двухвалентную медь с координационным числом шесть. Кершнер (Six-coördinate copper (II). Kirschner Stanley), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2372—2375 (англ.)

Для доказательства существования комплексов Cu(2+) с координационным числом 6 синтезированы комплексы Cu (2+) с этилендиаминтетрауксусной (H_4E) и с аспарагиновой (H_2Asp) к-тами состава $[CuH_2E] \cdot H_2O$ (I), т. пл. 242° (разл.), *d*, *l*-$K_2[CuE] \cdot 4H_2O$ (II), т. пл. 109°, $[Cu(HAsp)_2] \cdot 0,5$ H_2O (III), *d*, *l*-$K_2[Cu(Asp)_2] \cdot H_2O$ (IV), т. пл. 66°, и изучены их свойства. В ИК-спектре I обнаружены пики, соответствующие как координированным (1615 $см^{-1}$), так и некоординированным (1718 $см^{-1}$) группам COOH; в спектре H_4E найден пик 1700 $см^{-1}$, в спектре II найден только резкий пик 1615 $см^{-1}$, т. е. в II координированы все 4 группы COOH, координирование атомов N подтверждается наличием пиков 1112 $см^{-1}$ в I и II. Аналогично в ИК-спектре III найдены, кроме пиков координированных атомов N, также и пики 1705 и 1630 $см^{-1}$, а в спектре IV — только 1620 $см^{-1}$. На этом основании сделан вывод, что координационное число Cu (2+) в I и III равно 4, а в II и IV 6. Оптич. активность II, согласующаяся с приписанной II октаэдрич. конфигурацией, доказана изменением дисперсии вращения плоскости поляризации света водн. р-ром гидробромида *l*-хинина при введении II. И. Рысс

11444. Устойчивость внутрикомплексных соединений меди с пирокатехином. Нясянен, Марккапен (The stability of copper chelates of pyrocatechol. Näsänen R., Markkanen R), Suomen kem., 1956, 29, № 5—6, B119—B122 (англ.)

Методом потенциометрич. титрования установлено, что Cu (2+) образует с пирокатехином (H_2A) комплексы CuA и CuA_2^{2-}. Зависимость первой константы диссоциации H_2A при 25° от ионной силы μ выражается ур-нием $pK = 9,449 + 0,029\ \mu - 0,509\sqrt{\mu}/(1 + 0,919\sqrt{\mu})$. Для констант образования комплексов $K_1 = [CuA][H^+]^2/[Cu^{2+}][H_2A]$ и $K_2 = [CuA_2^{2-}][H^+]^2/[CuA][H_2A]$ при 25° найдены значения $pK_1 = 8,091 - 0,074\ \mu + 2,036\sqrt{\mu}/(1 + 2,29\sqrt{\mu})$ и $pK_2 = 11,73 + 0,007\ \mu - 2,036\sqrt{\mu}/(1 + 1,64\sqrt{\mu})$. И. Рысс

11445. Стабилизация шиффова основания салицилового альдегида и гликоколя образованием комплексов с металлами. Эйххорн, Марчанд (The stabilization of the salicylaldehyde-glycine Schiff base through metal complex formation. Eichhorn Gunther L., Marchand N. Douglas), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2688—2691 (англ.)

Спектрофотометрически, методом непрерывных изменений в водно-диоксановой смеси (50 : 50) исследованы двойные и тройные системы, содержащие Cu(2 +) (I), салициловый альдегид (II) и гликоколь (III) при pH 3 и 5. При pH 3 I не образует комплекса с II и образует комплекс 1 : 1 с III; при pH 5 образуется комплекс I и II (1 : 1) и 2 комплекса I и III (1 : 1 и 1 : 2). В тройной системе при pH 3 образуется комплекс 1:1:1, а при pH 5 — и комплекс 1 : 2 : 2. И. Рысс

11446. Физико-химическое изучение роданидных комплексов серебра. Голуб А. М., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 7, 1837—1848

Потенциометрически и методом растворимости в водн. и неводн. р-рителях установлено преимущественное образование в области средних и высоких конц-ий CNS^- комплекса $(AgCNS)_4^{3-}$ с константами диссоциации $2,86 \cdot 10^{-11}$ при 20°, $3,56 \cdot 10^{-10}$ при 40° и $5,36 \cdot 10^{-9}$ при 60° и с теплотой образования ~25,5 *ккал* при 20—60°. Рассчитаны константа равновесия р-ции $AgCNS (тв.) + nCNS^- = Ag(CNS)_{n+1}^{n-}$ в водн. и ацетоновом р-рах (среднее значение 0,145) и произведение растворимости AgCNS для водн. р-ров ($4,14 \cdot 10^{-12}$). Показано, что в ацетоновом р-ре в отличие от водн. образуется $Ag(CNS)_2^-$. Выделено молекулярное соединение $KCNS \cdot AgCNS \cdot 3(CH_3)_2CO$. Сделан вывод, что комплексообразование оказывает большее влияние на величину равновесного электродного потенциала, чем природа р-рителя. В. Штерн

11447. Продукты присоединения трихлорида галлия. Часть I. Сравнение бинарных систем, образуемых ацилхлоридами с трихлоридами бора и галлия. Гринвуд, Уэйд (Addition compounds of gallium trichloride. Part I. A comparison of the binary systems which acyl chlorides form with boron and gallium trichlorides. Greenwood N. N., Wade K.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1527—1536 (англ.)

В результате исследования диаграмм плавкости доказано существование $CH_3COCl \cdot BCl_3$ (I), т. пл. — 54°, но не обнаружено образование соединений C_6H_5COCl (II) с BCl_3 (III); введение III в II почти не изменяет электропроводности. Диаграммы давления пара систем CH_3COCl (IV) — III и II —III при 0°, а также зависимость давления эквимолярной смеси IV и III от т-ры указывают на положительные отклонения от закона Рауля; I устойчив только в твердой фазе, в жидкой фазе отсутствуют ассоциация или образование соединений, эквимолярные смеси II и III или IV и III не ацилируют бензола. В системах $GaCl_3$ (V)—IV и V—II обнаружены соединения $CH_3COCl \cdot GaCl_3$, т. пл. 86°, и $C_6H_5COCl \cdot GaCl_3$ (VI), т. пл. 46,5°, являющиеся энергичными ацилирующими реагентами. Уд. электропроводность VI при т. пл. равна $1,08 \cdot 10^{-3}$ $ом^{-1}$ $см^{-1}$ и указывает на значительную ионизацию; обсужден возможный состав ионов. Для тщательно очищенных образцов измерены: т. пл. V 77,8°; давление насыщ. пара III между — 78 и 0°, $\lg p\ (мм) = 7,700 - 1372/T$; отсюда т. кип. 11,5°, ΔH испарения 6,28 *ккал/моль* при 0°; для IV между —40 и —20° $\lg p\ (мм.)$ 8,094—1684/T, т. кип. 49,9°, ΔH испарения 7,68 *ккал/моль* при 0°. И. Рысс

11448. Комбинированное потенциометрическое и полярографическое изучение комплексов свинца с йодом в водных растворах. Кивало, Экман (A combined potentiometric and polarographic study of the iodo complexes of lead in aqueous solution. Kivalo P., Ekman A.), Suomen kem., 1956, 29, № 7-8, B139—142 (англ.)

Потенциометрически и полярографически определены полные константы образования комплексов PbJ^+, PbJ_2, PbJ_3^- и PbJ_4^{2-} в водн. р-рах при 25° и $\mu = 1$. Найдены значения соответственно: 18, 620, 2600 и 8300. Полярографич. восстановление ионов свинца в 1 *M* р-ре J^- необратимо, $E_{1/2} = -55$ *в* относительно насыщ. к. э. В. Штерн

11449. Изучение окситиосоединений сурьмы. Синтез монооокситиоантимонита натрия. Фридман Я. Д., Мустаев А. К., Тр. ин-та химии. АН КиргССР, 1956, вып. 7, 23—28

При сплавлении Sb_2S_3 с Na_2CO_3 протекают р-ции $3Na_2CO_3 + Sb_2S_3 = Na_3SbO_3 + Na_3SbS_3 + 3CO_2$ (при избытке Na_2CO_3) и $Sb_2S_3 + Na_2CO_3 = NaSbSO + NaSbS_2 + CO_2$ (при недостатке Na_2CO_3). При сплавлении Sb_2S_3 с Na_2SO_4 р-ция идет согласно ур-нию $Na_2SO_4 + Sb_2S_3 = NaSbSO + NaSbS_2 + SO_3$. Соединение NaSbSO, т. пл. ~625°, образует мелкие блестящие кристаллы клиновидной формы, $d = 4,17 - 4,18$

заметно летуче при 900—950°, плохо растворимо в H_2O, хорошо в р-ре Na_2S (с образованием Na_3SbS_3), разлагается HCl и H_2SO_4, металлич. Fe плохо восстанавливается. Д. Трифонов

11450. Моногидроксотрихлоростибнат. **Панда, Нанда, Пани** (Monohydroxo-trichloro-antimonite complex. Panda S., Nanda Ch. B., Pani S.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 7, 532—534 (англ.)

Авторы считают, что в насыщ. водн. р-ре $SbCl_3$ образуется комплекс $[SbCl_3OH]^-$. Смешением диоксана (Д) с насыщ. водн. р-ром $SbCl_3$ получен $Д \cdot SbCl_3 \cdot H_2O$ (I) — белое кристаллич. в-во, т. пл. 123, гидролизующееся водой, незначительно растворимое в эфире и полностью в конц. H_2SO_4. Диоксан и H_2O не выделяются из **I** в вакууме над H_2SO_4. Прочность связи в **I** авторы объясняют сродством диоксана к протону молекулы H_2O из $[SbCl_3(OH_2)]$ и приписывают **I** строение $[ДН]^+$ $[SbCl_3OH]^-$. В. Штерн

11451. О комплексном соединении трихлорида сурьмы с пиридином. **Дас, Пани** (A note on trichloro-monopyridino-antimony complex. Das R., Pani S.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 7, 538 (англ.)

Соединение $SbCl_3 \cdot C_5H_5N$, полученное при смешении насыщ. водн. р-ра $SbCl_3$ с C_5H_5N, не гидролизуется в воде, растворимо в конц. HCl, разлагается при нагревании с выделением C_5H_5N. В. Штерн

11452. Соединение 2,2′-дипиридильного комплекса V (1—) с тетрагидрофураном. **Херцог, Таубе** (Lithium-tris-2,2′-Dipyridyl-Vanadid (—1)· 4-Tetrahydrofuran. Herzog S., Taube R.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 15, 349 (нем.)

Содержащие V (1—) блестящие черные, чрезвычайно чувствительные к действию воздуха, диамагнитные кристаллы $Li[V(Dipy)_3] \cdot 4Thf$, где Dipy — 2,2′-дипиридил, а Thf — тетрагидрофуран, получены восстановлением р-ров $[V(Dipy)_3]$ (РЖХим, 1956, 57782) или $[V(Dipy)_3]J_2$ в Thf действием $LiAlH_4$. И. Рысс

11453. Координационные соединения дифенилвиолуровой кислоты с металлами. **Сингх** (Co-ordination compounds of diphenyl violuric acid with metals. Singh R. P.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C) **15**, № 5, B245—B247 (англ.)

Дифенилвиолуровая к-та (I), т. пл. 228°, получена действием $NaNO_2$ в кислой среде на 1,3-дифенилбарбитуровую к-ту. **I** легко растворяется в водн. NH_3, образуя фиолетовый р-р NH_4-соли. Смешением конц. р-ров NH_4-соли **I** и солей металлов осаждены окрашенные в разные цвета внутрикомплексные соединения ряда металлов. Все комплексы **I** кристалличны и устойчивы при обычной т-ре, но большая часть их разлагается при нагревании. Соли очень хорошо растворимы в ацетоне, что указывает на то, что они являются внутрикомплексными соединениями, менее растворимы в спирте и эфире, интенсивно окрашены. Ф-лы комплексов (D — анион I), т. разл. и максимумы поглощения ацетоновых р-ров (в А) приведены ниже: $CuD_2 \cdot Cu(OH)_2$ 240, 6520; CuD_2 175, 4730; AgD 160, 5600; AuD_3 153, 4850; CaD_2 159, 5200; BaD_2 > 290, 5400; HgD 180, 5150; AlD_3 115, 5500; CeD_3 > 290, 4500; TiD_4 95, 4200; $ZrD_4 \cdot Zr(OH)_4$ > 290, 4500; $ThD_4 \cdot Th(OH)_4$ > 290, 4750; SnD_2 140, 5200; PbD_2 190, 5150; 2 $CrD_3 \cdot Cr(OH)_3$ 153, 6450; UO_2D_2 220, 4200; FeD_2 220, 6300; FeD_3 172, 6550; CoD_2 202, 4850; PtD_4 214, 5100; NiD_2 > 290, 4980; 2 $CuD_2 \cdot Cu(OH)_2$—, 6500; BiD_3 > 290, 5250. И. Рысс

11454. Потенциометрическое исследование комплексообразования теллуровой кислоты с глицерином. **Антикайнен** (A potentiometric study of the complex formation of telluric acid with glycerol. Antikainen P. J.), Suomen kem., 1956, **29**, № 5-6, B135—B137 (англ.)

На основании результатов потенциометрич. определения значений константы диссоциации теллуровой к-ты (I) при различных конц-иях I и глицерина (II) автор заключает, что комплексная глицеринтеллуровая к-та (III) образуется при взаимодействии 1 моля I с 1 молем II. При 25° комплексообразование значительно меньше, чем при 0°. Величина pK образования III при 25° в ~0,1 н. KCl составляет 5,625. Для константы ионизации III найдено значение $\sim 10^{-5}$. Н. Полянский

11455. Об ионах $[M_2Cl_9]^{3-}$. **Колтон, Джонс** (On the ions $(M_2Cl_9)^{3-}$). Colton Ervin, Jones Mark M.), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 8, 491—492 (нем.)

Комплексные ионы $[W_2Cl_9]^{3-}$, $[Tl_2Cl_9]^{3-}$ и $[As_2Cl_9]^{3-}$, несмотря на сходство эмпирич. ф-л, обладают различными хим. свойствами, и строение этих ионов неодинаково. В $[W_2Cl_9]^{3-}$ два октаэдра WCl_6 имеют общую грань, расстояние W — W равно 2,46 А, ионы могут существовать в водн. р-ре. Расчет по ур-нию Паулинга (Pauling L., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 542) показывает наличие металлич. связи в комплексе. В $[Tl_2Cl_9]^{3-}$, по расчетам авторов, расстояние Tl — Tl равно 3,34 А, т. е. слишком велико для непосредственной связи атомов; существование дискретных ионов $[Tl_2Cl_9]^{3-}$ в р-рах $Cs_3Tl_2Cl_9$ не было обнаружено. Для расстояния As — As в ионе $[As_2Cl_9]^{3-}$ авторы получили значение 3,69 А, принимая, что атом As находится в центре двух тетраэдров, имеющих общее ребро. Связи As — As в кристалле $Cs_3As_2Cl_9$ нет, кристаллы, как подтверждают результаты рентгенографич. исследования, содержат лишь молекулы $AsCl_3$, окруженные ионами Cs^+ и Cl^-. И. Слоним

11456. Механизм взаимодействия хромата с дифенилкарбазидом и природа окрашенного продукта реакции. **Дас-Сарма, Нат** (Reaction mechanism of chromate-diphenylcarbazide and the nature of the coloured reaction product. Das Sarma Basudeb, Nath Ray Jatindra), Sci. and Culture, 1956, **21**, № 8, 477—478 (англ.)

По мнению автора, окрашенный продукт, образующийся при взаимодействии CrO_4^{2-} с дифенилкарбазидом (I), является комплексом Cr (3+), а не Cr (2+) (РЖХим, 1955, 23540). Это мнение подтверждается следующими наблюдениями. 1. При взаимодействии Cr (2+) с дифенилкарбазоном (II) окраска медленно развивается, но разрушается в присутствии избытка Cr (2+) вследствие возможного восстановления II в I. Аналогичная р-ция происходит с дифенилкарбадиазоном. Под действием воздуха обесцвеченный р-р снова окрашивается. 2. Безводн. и гидратированные соли Cr (3+) образуют с II окрашенные соединения. При взаимодействии Cr (6+) с I, Cr (3+) с II и Cr (2+) с II образуются продукты с общей ф-лой $[Cr^{(3+)}(Dz^-)_nA_x(H_2O)_{6-2n-x}]^{3-n-x}$, где Dz — II, A — OH^-, Cl^-, CH_3COO^-, $^1/_2$ SO_4^{2-} и др. подобные ионы. При $n = 3$, $x = 0$ комплексы нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в C_6H_6 или $CHCl_3$. При $n = 1$, $x = 0$—4 комплексы лучше растворимы в воде, чем в органич. р-рителях. Растворимость комплексов зависит от природы A в составе внутренней координационной сферы. В водн. р-рах при действии Cr (+6) на I или II в присутствии к-т образуется только $[Cr^{(3+)}(Dz^-)(A)_x(H_2O)_{4-x}]$. В результате взаимодействия Cr (6+) с избытком I в хлороформном р-ре образуется неэлектролит $[Cr^{(3+)}(Dz^-)_3]$. Н. Полянский

11457. Механизм образования роданидных комплексов трехвалентного хрома. Предварительное сообщение. **Бек, Тот** (A krómrodanid komplexek képződésének machanizmusáról. Előzetes közlemény.

Beck Mihály, Tóth Kálmán), Magyr kém. folyoirat, 1956, 62, № 6, 211—212 (венг.; рез. англ.)

Исследовано образование комплексов Cr(3+) с SCN^-. Расхождение полученных и литературных данных авторы объясняют процессами полимеризации.

В. Штерн

11458. **Реакция уранил-иона с ксантогенатами и диэтилдитиокарбаматом. Зингаро** (The reaction of uranyl ion with xanthates and diethyldithiocarbamate. Zingaro Ralph A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3568—3570 (англ.)

Смешением водн. р-ров сульфата уранила и ксантогенатов или диэтилдитиокарбамата получены красные осадки $KUO_2(S_2COC_2H_5)_3$ (I), $KUO_2[S_2COCH(CH_3)_2]_3$ (II) и $KUO_2[S_2CN(C_2H_5)_2]_3 \cdot H_2O$ (III). Все 3 комплекса легко растворимы в спиртах, эфирах и кетонах, мало растворимы в воде, нерастворимы в C_6H_6; I и II нерастворимы в $CHCl_3$, а III очень хорошо растворим в нем. Комплексы заметно разлагаются при хранении в течение недели или при нагревании до 35°. Исходя из свойств III и результатов спектрофотометрич. исследования, автор приписывает III строение двойной соли $UO_2X_2 \cdot K_2UO_2X_4$, где X — радикал диэтилдитиокарбамата; константа равновесия $K = [UO_2^{2+}][X^-]^4/[UO_2X_4^{2-}]$ при 25° изменяется в пределах $1{,}5 \cdot 10^{-18}$—$6{,}9 \cdot 10^{-18}$. При попытке получения аналогичных I и II соединений *н*-пропил-,*н*-бутил-, изобутил-*н*-амил-и изоамилксантогенатов образовались быстро разлагающиеся загрязненные продукты; не удалось также получить аналогичные I и II соли других металлов, кроме калиевых. И. Рысс

11459. **Фтороренеаты. Пикок** (The quadrivalent fluororhenates. Peacock R. D.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1291—1293 (англ.)

Для получения M_2ReF_6, где M = K (I) (РЖХим, 1956, 46641), Rb (II) или Cs (III) смеси $(NH_4)_2ReJ_6$ и MHF_2 постепенно нагревались до 250°; после исчезновения окраски ReJ_6^- смесь нагревалась до полного удаления NH_4^+ и, после охлаждения, выщелачивалась холодной водой для удаления KJ и KF; соли перекристаллизовывались из воды. Смешением горячего р-ра I с р-рами соответствующих катионов и прибавлением равного объема абс. спирта получены $BaReF_6$ (IV), $[Ni(NH_3)_6]ReF_6$ (V) и $[Co(NH_3)_6]_2[ReF_6]_3$ (VI). Бесцветный р-р H_2ReF_6 (VII) получен пропусканием разб. р-ра I через катионит Зеокарб-225; pH 0,01 н. р-ра VII равен 2,6, р-р титруется как сильная к-та; при выпаривании досуха р-р VII разлагается. Нейтр-цией р-ра VII и испарением получены Na_2ReF_6 (VIII) и $(NH_4)_2ReF_6$ (IX). Попытки выделения солей Ag и Ca не привели к успеху. V окрашен в пурпурный, VI — в красно-коричневый цвет, прочие соли бесцветны. VIII и IX очень хорошо растворимы в холодной и горячей воде; I очень хорошо растворим в горячей воде, растворим в холодной; II и III растворимы в горячей, плохо растворимы в холодной воде; свежеосажденный IV растворим в горячей воде, но состаренный осадок нерастворим; V и VI мало растворимы. Ион ReF_6^{2-} устойчив в р-ре по отношению к гидролизу, медленно разлагается р-рами щелочей или H_2O_2, устойчив к действию конц. горячей HCl; кислые р-ры легко восстанавливаются электролитически до металла. Кристаллографически фтороренеаты сходны с фторокомплексами Mn(4+) и платиновых металлов, за исключением VIII, кристаллизующегося в тетрагональной системе (*a* 10,02, 10,14 A). Соли щел. металлов и NH_4 тригональны и имеют следующие параметры *a* и *c* (в A): I 5,86 и 4,60; II 6,01 и 4,77; III 6,32 и 4,99; IX 6,06 и 4,77. IV имеет ромбоэдрич. ячейку, *a* 4,92, α 97,25°, изоморфен $BaIrF_6$, $BaOsF_6$ и V. Эффективные магнитные моменты I и IV (при 20°) равны $3{,}3_2$ и $3{,}4_1$ магнетонам Бора.

И. Рысс

11460. **О некоторых оксокомплексах переходных элементов. Валь, Клемм, Вермейер** (Über einige Oxokomplexe von Übergangselementen. Wahl Kurt, Klemm Wilhelm, Wehrmeyer Günther), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 285, № 3—6, 322—336 (нем.)

Проявлению высших валентностей центрального атома комплекса способствует высокая электроотрицательность аддeнда. Так как по стереохим. условиям переходные элементы IV периода не могут координировать >6 атомов F, то валентность в комплексных фторидах не может быть >5. Более высокие степени окисления достигаются в оксокомплексах, чему способствует и возможность образования π-связей; играют роль также и свойства катиона, состав исходной смеси окислов, т-ра и давление O_2. При нагревании смесей KO_x, где $x \approx 0{,}7$ (I), и Fe_2O_3 в атмосфере O_2 (*p* 800 *мм* рт. ст.) при отношении (α) K : Fe = 1 и 450° C получен зеленый $KFeO_2$; при α = 2 и 150° C образуется K_2FeO_4; при α = 3 и 450—500°C образуется черный рентгеноаморфный K_3FeO_4 (II). Соединение II восстанавливается до Fe(3+) и выделяет O_2 при действии разб. H_2SO_4 или HNO_3; из HCl (к-ты) выделяет O_2 и Cl_2. Р-ция II с холодной водой протекает по ур-нию $6\ II + 8H_2O \rightarrow 4K_2FeO_4 + 2Fe(OH)_3 + 10\ KOH$. Найденный из измерений восприимчивости магнитный момент II (μ, в магнетонах Бора) при 90—294° K равен 3,6—3,7, что близко к «только спиновому» значению μ = 3,87 для Fe (5+). В смесях I и NiO в атмосфере O_2 при K : Ni= 1, 2 и 3 и 500—550° C образуется черный кристаллич. K_2NiO_3, бурно выделяющий O_2 при действии воды или к-т; при 90—295°K μ ≈ 2,1, что неожиданно для соединения с четным числом электронов. В смесях I и Co_3O_4 с отношением K: Co = 1 в атмосфере O_2 при 250—300° C и при p_{O_2} до 50 *атм* и 450° C, а также в смесях CsO_2 и Co_3O_4 в атмосфере O_2 и 325—355° C образуются в-ва, приближающиеся по валовому составу к $MCoO_3$ (M = K, Cs), но являющиеся смесями MO_2 и $MCo^{(3+)}Co^{(4+)}O_4$; в смеси с Cs : Co = 0,5 при 310—350°C образуется сине-черный $CsCo_2O_4$ (III), медленно разлагающийся водой, устойчивый к действию щелочей и окисляющий кислый р-р KJ. При 90, 195, 295° K, рассчитанные на 1 атом Co значения μ III, равны соответственно $0{,}6_8$, $0{,}9_4$ и $1{,}1_4$.

И. Рысс

11461. **Комплексное соединение иона никеля с ионом хлора. Киселева Е. В., Ходеева С. М.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 22, 89—96

В результате изучения спектров поглощения р-ра $NiCl_2$ при изменении конц-ий Ni^{2+} и Cl^- и т-ры, а также на основании результатов калориметрич. исследования (определения зависимости теплоты комплексообразования от отношения конц-ий Cl^- и Ni^{2+}) установлено существование в р-рах $NiCl_2$ комплексного иона $(NiCl_4)^{2-}$ (I). Устойчивость I повышается с т-рой и в присутствии иона NO_3^- и резко уменьшается в присутствии Cd^{2+}. Теплота образования I равна 2500—2600 *кал/моль*. Константа нестойкости I при избытке Cl^- составляет ~0,3.

Д. Трифонов

11462. **Некоторые внутрикомплексные соединения никеля и кобальта. Ливингстон** (Complexes of nickel and cobalt with certain chelate compounds. Livingstone S. E.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 1042—1044 (англ.)

о-Метилтиобензойная к-та и $(CH_3)_2AsC_6H_4COOH$ не образуют комплексов с Ni и Co. Синтезированы комплексы с 1,2-ди-(*о*-карбоксифенилтио)-этаном: $C_{16}H_{12}O_4S_2Ni \cdot 2H_2O$ (I) и $C_{16}H_{12}O_4S_2Co$ (II). с 3-диметиларсинопропан-1-тиолом: $C_{10}H_{24}S_2As_2Ni$ (III); и комплекс Co (2+) (IV); с 3-этилтиопропан-1-тиолом: $C_{10}H_{22}S_4Co$ (V) и комплекс Ni (2+) (VI), с *о*-аминофенолом: $C_{12}H_{12}O_2N_2Ni \cdot 2H_2O$ (VII) и $C_{12}H_{12}O_2N_2Co \cdot H_2O$ (VIII);

с антраниловой к-той: $C_{14}H_{12}O_4N_2Ni$ (**IX**) и $C_{14}H_{12}O_4N_2Co$ (**X**); с *o*-аминобензолтиолом: $C_{12}H_{12}N_2S_2Ni$ (**XI**) и $C_{12}H_{12}N_2S_2Co$ (**XII**); с *o*-метилтиобензолтиолом: $C_{14}H_{14}S_4Ni$ (**XIII**). Аморфный коричневый **III** перекристаллизовывается из спирта в зеленых призмах и очень хорошо растворяется в $CHCl_3$, CH_3COCH_3, спирте и $C_6H_5NO_2$, образуя бурые р-ры; цвет **III** необычен для диамагнитных 4-ковалентных комплексов Ni (2+), мономерность его подтверждена криоскопически. **IV** и **VI** выделены в виде хорошо растворимых в $CHCl_3$ коричневого и красно-коричневого масел, первое загрязнено тиолом. Комплексы **III**, **VI**, **XI** и **XIII** диамагнитны; эффективные магнитные моменты μ (в магнетонах Бора) других комплексов Ni: **I** 3,22, **VII** 3,22, **IX** 3,20; комплексов Co: **II** 5,09, **V** 2,44, **VIII** 4,3, **X** 5,05, **XII** 2,6. Комплекс **VII** устойчив при 120°, но обезвоживается при 145°, не изменяя μ. Величины μ указывают на некоторое участие орбитальных моментов и на то, что при координировании сильно электроотрицательных атомов (напр., O) металлом, образуются тетраэдрич. комплексы, а при координировании S и N или S и As образуются плоские квадратные комплексы; возможно, что в последнем случае играет роль способность аддендов к образованию двойных связей (РЖХим, 1956, 60724).

И. Рысс

11463. Соединения кобальта, никеля и меди с салицилальдоксимом при высоких pH; их поведение, состав и строение. Бобтельский, Юнгрейс (Cobalt, nickel, and copper salicylaldoxime compounds at high pH's: behaviour, composition, and structure. Bobtelsky M., Jungreis E.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **3**, № 1, 38—48 (англ.)

Спектрофотометрически изучены образующиеся при высоких pH р-ры комплексов салицилальдоксима (H_2Sao) с Co, Ni и Cu, а также проведены опыты по фотометрич. титрованию р-ров и взвесей комплексов р-рами HNO_3 и NaOH. В смесях $Co(NO_3)_2$ и Sao при pH 6—8 происходит окисление и образуется растворимый $[Co_2(Sao)_3]^0$. Соли Ni(2+) и Cu(2+) образуют нерастворимые $[M(HSao)_2]^0$, где M — Ni (**I**) или Cu (**II**), при pH 6—12 или соответственно 3—10. Осадки **I** и **II** количественно растворяются при pH $\geqslant 12$ (**I**) и $\geqslant 11$ (**II**), образуя растворимые комплексы $[M(Sao)_2]^{2-}$; полные константы нестойкости $K = [M^{2+}]\ ([Sao^{2-}]^2/[M(Sao)_2^{2-}]$ для M = Ni и Cu соответственно равны $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ и $6{,}4 \cdot 10^{-5}$.

И. Рысс

11464. Механизм, кинетика и стереохимия замещений в октаэдрах. Часть IV. Бимолекулярный основной гидролиз и акватация некоторых галогеноизороданидо-*бис*-(этилендиамин)-кобальти-ионов. Ингольд, Нюхольм, Тоб. Часть V. Бимолекулярный основной гидролиз и акватация некоторых галогено- и нитратоаммин-*бис*-(этилендиамин)-кобальти-ионов. Нюхольм, Тоб (Mechanism, kinetics, and stereochemistry of octahedral substitutions. Part IV. Bimolecular basic hydrolysis and aquation of some halogenoisothiocyanatobis (ethylenediamine) cobalt (III) ions. Ingold C. K., Nyholm R. S., Tobe M. L. Part V. Bimolecular basic hydrolysis and aquation of some halogeno- and nitrato-amminobis (ethylenediamine)cobalt (III) ions. Nyholm R. S., Tobe M. L.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1691—1707, 1707—1718 (англ.)

IV. Методом потенциометрич. титрования с измерением pH и спектрофотометрически изучена кинетика бимолекулярных темновых р-ций нуклеофильных замещений в октаэдрич. *транс*- и *цис*-$[CoEn_2\ (NCS)\ X]^+$, где X — Cl (**I**), Br (**II**), галогена X на OH^-. Р-ции бимолекулярны и по отношению к образованию каждого из стереоизомерных продуктов. Константа скорости k_2 р-ции *транс*-**I** + $OH^- \rightarrow$ *цис*- и *транс*- $[CoEn_2\ (NCS)\text{-}OH]^+$ (**III**) + Cl^- при 0° снижается при введении CH_3OH; в водн. р-ре при 0° $k_2 \approx 0{,}339$ *сек*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$ *л*, при 0°—20° энергия активации $E \approx 23{,}2$ *ккал/моль* и предэкспоненциальный фактор $B \approx 6{,}6 \cdot 10^{13}$ *сек*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$*л*; в разб. р-рах р-ции различных солей **I** одинаково протекают как с KOH, так и с NH_4OH. При 0° для аналогичной р-ции *транс*-**II** $k_2 \approx 1{,}95$ и для р-ции *цис*-**I** + $OH^- \rightarrow$ *цис*- и *транс*-**III** + Cl^- $k_2 \approx 1{,}40$ *сек*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$ *л*; в продуктах превращения *транс*-**I**, *транс*-**II** и *цис*-**I** соответственно содержатся 76, 81 и 82% *цис*- **III** и 24, 19 и 18% *транс*-**III**; таким образом стереоизменения при бимолекулярных нуклеофильных замещениях при атоме Co с октаэдрич. координацией отличаются по характеру от замещений при атоме C с тетраэдрич. координацией. Р-ции H_2O + *транс*-**I** $\rightarrow$ *цис*- и *транс*-$CoEn_2\ (NCS)\ OH_2]^{2+}$ (**IV**) + Cl^- и аналогичная р-ция акватации *транс*-**II** протекают по закону р-ций 1-го порядка; для первой р-ции $E = 30{,}4$ *ккал/моль*, $B_1 = 8{,}5 \cdot 10^{14}$сек.$^{-1}$, для второй $E = 30{,}1$, $B_1 = 2{,}1 \cdot 10^{15}$; вследствие быстрой изомеризации *цис*- и *транс*-**IV** соотношение их в первой р-ции не установлено, во второй, более быстрой, р-ции при 63—90° образуется 43—46% *цис*-**IV**. Изомеризация *цис*-**IV** $\rightleftarrows$ *транс*-**IV** является обратимой р-цией 1-го порядка; сумма констант скоростей прямой (k_1) и обратной (k_{-1}) р-ций при 62,6 и 89,5° равна $16{,}4 \cdot 10^{-5}$ и $340 \cdot 10^{-5}$ сек.$^{-1}$; равновесная смесь содержит при тех же т-рах 81 и 84% *цис*-**IV**.

V. Р-ции $OH^- + [CoEn_2NH_3X]^{2+} \rightarrow [CoEn_2NH_3OH]^{2+}$ (**V**) + X^-, где X — Cl (**VI**), Br (**VII**) или NO_3 (**VIII**), бимолекулярны в разб. водн. р-рах как в отношении валового процесса, так и в отношении каждого из одновременно образующихся стереоизомеров; последние не испытывают в условиях опытов изомерных превращений или последующих замещений. OH^- и *транс*-**VI** образуют смесь *цис*- и *транс*-**V**; при 0°; 10,5 и 25,0° в смеси содержится 76, 79 и 83% *цис*- формы; при росте ионной силы μ от 0,0051 до 0,0605 и 0° k_2 падает от 1,43 до 0,73 *сек*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$ *л*. OH^- и *d*-*цис*-**VI** образуют смесь *d*-*цис*-, *l*-*цис* и *транс*-**V** в почти постоянном соотношении (59% : 24,5% : 16% при 0°); при 0° $k_2 \approx 0{,}5$ *сек*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$ *л*. При 0° OH^- и *d*- или *l*-*цис*-**VII** образуют смесь *d*-*цис*-, *l*-*цис*- и *транс*-**V** в соотношении 59%: 26%: 15% (из *d*-*цис*-**VII**) или 27 : 58 : 15 (из *l*-*цис*-**VII**); $k_2 \approx 3{,}26$—$3{,}38$. Р-ция **VIII** и OH^- при 0° слишком быстра, и k_2 не определена; отношение *цис*- и *транс*-**V** в продукте равно 86 : 14. Характер р-ций замещения X в аммин- и изороданокомплексах близок и направляющее влияние этих аддендов или пренебрежимо мало, или одинаково. Процессы акватации комплексов в кислой среде являются обратимыми р-циями 1-го порядка. Определенные при ряде т-р и разных солевых конц-иях величины равновесных степеней акватации и приближенные значения констант скоростей указывают на то, что для разных X в ряду $NO_3 > Br > Cl$ стремление к акватации падает как в термодинамич., так и в кинетич. смысле. Часть III см. РЖХим, 1956, 640.

И. Рысс

11465. Неорганическая химия. Комплексные соединения платины. Цутида, Ямада (無機化學. 白金錯化合物 ◦槌田龍太郎, 山田祥一郎), 化學, Kagaku, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 7, 2—5 (япон.)

Обзор за 1955 г. Библ. 10 назв.

В. Штерн

11466. Некоторые внутрикомплексные соединения палладия и платины. Ливингстон (Complexes of palladium and platinum with certain chelate compounds Livingstone S. E.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 437—440 (англ.)

Исследовалась способность Pd (2+) и Pt (2+) к образованию комплексов с органич. соединениями, содержащими кислотную группу (CO_2H, SH или OH) и

группу, способную координироваться (NH_2, SR или $As(CH_3)_2$). При взаимодействии щел. р-ров антраниловой к-ты (I), 3-амино-2-нафтойной к-ты (II), *о*-метилтиобензойной к-ты (III), *о-н*-бутилтиобензойной к-ты (IV). *о*-бензилтиобензойной к-ты (V), *о*-октадецилтиобензойной к-ты (VI), 1,2-ди-(*о*-карбоксифенилтио)-этана (VII), *о*-карбоксифенилдиметиларсина (VIII), *о*-аминофенола (IX), *о*-аминобензолтиола (X), *о*-метилтиобензолтиола (XI), 3-диметиларсинопропан-1-тиола (XII) и 3-этилтиопропан-1-тиола (XIII) с р-ром K_2PdCl_4 во всех случаях получены внутрикомплексные соли типа диглицинпалладия (желтого или бурого цвета, большей частью нерастворимые в органич. р-рителях). Pt (2+) образует комплексы только с I, II VII, X, XI, XII и XIII (желтого цвета). Для всех перечисленных соединений получено только по одному изомеру. Предположено, что они имеют *транс*-конфигурацию. Описано получение IV, *о-н*-пропилтио-, *о*-пентилтио, *о-н*-октилтио-, *о-н*-октадецилтиобензойной к-ты, VII, XI, XII и XIII. А. Аблов

11467. Сравнительная способность простых моноаминов к образованию координационных соединений. Константы устойчивости некоторых комплексов двухвалентной платины с аминами. Чатт, Гамлен (The relative tendencies of simple monoamines to form co-ordination compounds: the stability constants of some amine-platinous complexes. Chatt J., Gamlen G. A.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2371—2378 (англ.)

В дополнение к ранее опубликованной работе (РЖХим, 1956, 22217) потенциометрически определены константы равновесия р-ций $[C_2H_4PtCl_3]^- + am]^- \rightleftarrows$ *транс*-$[C_2H_4 \cdot am \cdot PtCl_2 + Cl^-$ (K_1) и *транс*-$[C_2H_4 \cdot H_2OPtCl_2]$+am $\rightleftarrows$ *транс*-$[C_2H_4 \cdot am \cdot PtCl_2] + H_2O$ (K_2), где am — амин, при 23° и ионной силе 0,2. Для am=NH_3, CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$, пиперидина, 1-метилпиперидина (I) lg K_1 равны соответственно 5,3; 6,1; 5,5; ~3,0; 5,7 и 4,3, а lg K_2 равны 7,8; 8,6; 8,0; ~5,5; 8,2; 6,8. Обсуждены возможные причины резкого уменьшения сродства Pt (2+) к $(CH_3)_3N$. *Транс*-$[C_2H_4 \cdot N(CH_3)_3PtCl_2]$ выделен при титровании взвеси K $[C_2H_4PtCl_3]$ (II) в 3 н. HCl действием 1 н. $(CH_3)_3N$ до pH 7 в виде светложелтого осадка, т. разл. 105—111°. Аналогично получены комплексы I: выделяющийся при pH3—8*транс*-$[C_2H_4 \cdot C_5H_{10}NCH_3PtCl_2]$ (III), т. пл. 87—90°, и выделяющаяся из более конц. р-ра II при введении I до pH 1 соль $[C_5H_{10}NHCH_3] \cdot [C_2H_4PtCl_3]$, т. пл. 82—82,5°, превращающаяся при повышении pH в III. И. Рысс

11468. К вопросу о количественной характеристике *транс*-влияния в комплексных соединениях четырехвалентной платины. Звягинцев О. Е., Карандашева Е. Ф., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 3, 477—480

Изучалась кинетика замещения галогенов C_5H_5N в соединениях Pt(4+). В качестве объектов исследования были взяты триамины $[(NH_3)_3PtCl_2X]Cl$, $[EnPtNH_3NO_2ClX]Cl$ и соли типа Бломстранда $[(NH_3NO_2)_2PtClX]$, где X — Cl, Br, NO_2. Во всех случаях р-ции проходят только по координате Cl — Pt — Cl (Br) или Cl — Pt — NO_2. Все р-ции являются бимолекулярными. Полученные данные показывают, что замена Cl на Br вызывает увеличение константы скорости *к* для $[(NH_3)_3PtClBrCl]Cl$ и $[(NH_3NO_2)_2PtBrCl]$ почти в 3 раза, а для $[EnPtNH_3NO_2BrCl]$ в 2,3 раза. Р-ции замещения на координатах NO_2— Pt — Cl идут крайне медленно. Значения *к* для соединений с этой координатой в 3 раза меньше значений *к* для соответствующих соединений с реакционноспособными координатами Cl — Pt — Cl. При применении в качестве р-рителя не воды, а ацетона значения *к* почти не изменяются. На основании сопоставления значений *к* для соединений Pt(4+) и Pt(2+) сделан вывод, что один и тот же заместитель NO_2 в рядах Pt(2+) и Pt(4+) ведет себя по-разному. А. Аблов

11469. Ионообменное исследование возможности гибридизации 5*f*-электронов в актинидах. Даймонд, Стрит, Сиборг (An ion-exchange study of possible hybridized 5f bonding in the actinides. Diamond R. M., Street K., Jr, Seaborg G. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 6, 1461—1469 (англ.)

Для подтверждения аналогии между лантанидами и актинидами и получения дополнительных доказательств существования хлоридных комплексов актинидов исследовалось вымывание Cm (3+), Am (3+), Pu (3+), Ac (3+), Pu (4+), Np (4+), U (4+), Th (4+), Np (5+), Pu (6+), U (6+), La (3+), Ce (3+), Eu (3+), Yb (3+), Y (3+), а также Sr, Ba, Ra и Cs из колонки с катионитом дауэкс-50 3, 6, 9 и 12 *М* р-рами HCl. Установлено, что при высоких конц-иях HCl актиниды образуют комплексные ионы с Cl^- в большей степени, чем лантаниды. На этом основании авторы приходят к выводу о частично ковалентном характере связей в хлоридных комплексах актинидов с участием в гибридизации 5f-орбит. М. Сенявин

11470. Разделение и синтез оптически активного фторокомплекса. Матоуш, Басоло (Resolution and synthesis of an optically active fluoro complex. Matoush William R., Basolo Fred), Rec. trav. chim., 1956, **75**, № 6, 580—584 (англ.)

Расширенное изложение более ранней работы. См. РЖХим, 1955, 54896. В. Штерн

11471. Образование боратных комплексов гидроксамовых кислот. Грин (The formation of borate complexes by hydroxamic acids. Green A. L.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2566—2567 (англ.)

УФ-спектр изоникотингидроксамовой к-ты (I) в 0,05 *М* р-ре Na_3BO_3 существенно отличается от спектров р-ров ее в воде, щелочи или р-ре фосфата и сходен с УФ-спектром 4-оксииминопиридина в щелочи; это объяснено образованием комплекса $C_5H_4NC = N — O — —B(O^-) — O$ (II). Образование II подтверждено и результатами потенциометрич. титрования смеси р-ров I и H_3BO_3 (III) щелочью. Для I, III и эквимолярной смеси 0,005 *М* р-ров I и III величины р*Ka* соответственно равны 7,9, 9,2 и 7,4. И. Рысс

11472. Комплексы в водных растворах. Шварценбах (Komplexe in wässeriger Lösung. Schwarzenbach G.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 699—704 (нем.)

Обзор. Библ. 10 назв. В. Штерн

11473. Реакция между ртутью и двуокисью азота. Фриман, Гордон (The reaction between mercury and nitrogen dioxide. Freeman Elis, Gordon Saul), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1813—1815 (англ.)

Р-ция между Hg и NO_2 изучалась при комнатной т-ре в присутствии NO и O_2. Установлено, что в зависимости от отношения $[NO] : [O_2] = r$ р-ция протекает по различным схемам. При $r > 2$ справедливо ур-ние: $4Hg + 6NO_2 = Hg_2(NO_3)_2 + Hg_2(NO_2)_2 + 2NO$ (1), при $r \leqslant 1,33$: $4Hg + 4NO_2 + O_2 = Hg_2(NO_3)_2 + Hg_2(NO_2)_2$ (2) или $2Hg + 2NO_2 + O_2 = Hg_2(NO_3)_2$, при $r = 2—1,33$ одновременно протекают р-ции (1) и (2), причем в зависимости от величины *r* преобладает та или иная р-ция. В. Пикаева

11474. Взаимодействие иона NO_3^- с ионом Cl^-. Киселева Е. В. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 22, 97—99

Для объяснения повышения устойчивости $(CuCl_4)$ Cu при добавлении иона NO_3^- изучался характер взаимо-

действия NO_3^- и Cl^-. На основании результатов измерения теплоты взаимодействия указанных ионов автор приходит к выводу, что при взаимодействии происходит отрыв 1 молекулы H_2O из гидратной оболочки Cl^- ($\Delta H_1 = 8000$ *кал/моль*) и присоединение 1 молекулы H_2O к гидратной оболочке NO_3^- ($\Delta H_2 = -9900$ *кал/моль*); суммарный тепловой эффект процесса $Cl^-_I + NO^-_{3_I} \rightarrow Cl^-_{II} + NO^-_{3_{II}}$ (индексом «I» обозначается состояние NO_3^- и Cl^- до смешения содержащих их р-ров, индексом «II» — после смешения) составляет $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -1900$ *кал/моль*. Уменьшение «сродства» Cl^- к H_2O в присутствии NO_3^-, по мнению автора, объясняет повышение устойчивости $(CuCl_4)Cu$ в р-рах, содержащих NO_3^-. Д. Трифонов

11475. Действие смесей плавиковой кислоты и перекиси водорода на металлы ниобий и тантал. Б а р а н н и к о в Г. И., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 8, 1283—1287

Изучено действие смесей 40%-ной HF, 30%-ной HNO_3 и 30%-ной H_2O_2 на Nb и Ta при $\sim 20°$. Растворение идет наиболее эффективно в смесях HF и H_2O_2; содержащих $\leqslant 10\%$ (для Nb) или 15% H_2O_2 (для Ta). Растворение Nb и Ta в таких смесях протекает более энергично, чем в смесях HF и HNO_3. Автор отмечает, что смеси HF и H_2O_2 действуют также на W, Re, Os, Pt, Au, Pd, Mo, V и Ti с различной эффективностью. И. Рысс

11476. Восстановление шестивалентного урана двухвалентным железом в фосфорнокислом растворе. Б е с (The reduction of uranium (VI) by iron (II) in phosphoric acid solution. B a e s C. F., J r), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 6, 805—806 (англ.)

Потенциометрическим и спектрофотометрич. методами изучено восстановление U (6+) 2-валентным Fe в р-рах, содержащих H_3PO_4 и F^-. При отношении [Fe (2+)] : [Fe (3+)] = 0,14—1,7 и конц-ии H_3PO_4 (*c*) равной 3,68 *M* восстановление идет по р-ции $2Fe(2+) + U(6+) = 2Fe(3+) + U(4+)$ с эмпирич. константой равновесия при 25° $K = 13 \pm 2$. При 25° и исходных конц-иях Fe (2+) и Fe (3 +) 0,05 *M K* растет примерно пропорционально 8-й степени *c*. В присутствии фторидов *K* сильно возрастает; при $c = 3{,}7$ *M* и $[F^-] = 0{,}8$ *M* $K \approx 300\,000$. Величина формального электродного потенциала $E_{Fe\,(2+)/Fe\,(3+)}$ растет от —0,6746 *в* при $c = 0$ до —0,4322 *в* при $c = 7{,}4$ *M*; величина $E_{U\,(4+)/U\,(6+)}$ уменьшается с увеличением *c*, что указывает на большее комплексообразование H_3PO_4 с U^{4+} и Fe^{3+}, чем с UO_2^{2+} и Fe^{2+}. И. Слоним

11477. Пиролиз CF_3SF_5 и р-ция CF_3SF_5 с перфторпропиленом. Д р е з д н е р (The pyrolysis of trifluoromethyl sulfur pentafluoride and its reaction with perfluoropropylene. D r e s d n e r R i c h a r d), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6633—6634 (англ.)

Пиролиз CF_3SF_5 (I) и смесей I с C_3F_6 проводился в Ni-реакторе при 425—518° и атмосферном давлении. Продуктами пиролиза I являются C_2F_6 и SF_4; при пиролизе смесей I с C_3F_6 образуются также C_4F_{10}, C_5F_{12}, C_6F_{14} и C_7F_{16}. З. Майзус

11478 К. Новое руководство по неорганической химии. Ред. **П а с к а л ь. Том X. Азот. Фосфор. Д ю б р и з е, П а с к а л ь** (Nouveau traité de chimie minérale. Tome X. Azote. Phosphore. D u b r i s a y R., P a s c a l P. Paris, Masson et Cie, 1956, 963 pp., ill.) (франц.)

См. РЖХим, 1956, № 17, стр. 496.

11479 К. Элементарное введение в химию. Том 2. Систематика неорганической химии на основе периодической системы элементов. Изд. 2-е. Т у с т, Ш и м м е л ь с (Einführung in die Chemie auf einfachster Grundlage. T. 2 Systematik d. anorganischen Chemie auf. d. Grundlage d. Periodensystems d. Grundstoffe. 2. Aufl. T u s t P a u l, S c h i m m e l s M i c h a e l. Wiesbaden, Steiner, 1956, XII, 273 S., ill., 10. —DM) (нем.)

11480 К. Восстановление комплексными гидридами металлов. Г е й л о р д (Reduction with complex metal hydrides. G a y l o r d N o r m a n G. New York—London, Interscience, 1956, XVI, 1046 pp., ill., 6 £.) (англ.)

11481 Д. Взаимодействие фторидов металлов второй группы периодической системы с перегретым водяным паром. М и х а й л о в М. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Томский ун-т, Томск, 1956

11482 Д. Изучение реакции образования ферроцианида серебра и смешанных его солей с ферроцианидами щелочных металлов. К а ч у х а ш в и л и С. И. Автореф. дисс. канд. хим н., Тбилисск. ун-т, Тбилиси, 1956

11483 Д. Изомерия ацидокомплексных соединений четырехвалентной платины. У ш а к о в а Н. И. Автореф. дисс. канд. хим. н. Ин-т общ. и неорган. химии АН СССР, М., 1956

См. также: Элементы и простые в-ва 10986, 11079. Строение и св-ва молекул и кристаллов 10838, 10845, 10881, 10899, 10913, 10924, 10927—10929, 10931—10953, 10955, 11144, 1156, 11372. Кинетика и механизмы неорг. р-ций 11223, 11224. Комплексные соед. 10876, 10908, 10956, 11196, 11225, 11349, 11402. Солевые системы 11183, 11197. Синтез неорг. соед. 11303

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ.

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Янишна*

11484. О пористости каменных метеоритов. Ю д и н И. А., Ш у р А. С. Тр. Свердл. горн. ин-та, 1956, вып. 26, 137—143

Приведены результаты исследования ультра- и микропористости 6 серых и черных каменных метеоритов, упавших в разное время на территории СССР. В обеих разностях преобладают ультрапоры с эффективным радиусом $10 \cdot 10^{-7}$ *см*. Общее содержание пор в серых метеоритах больше, чем в черных, где выявляется тенденция в сторону увеличения размеров пор. Черные метеориты образовались в результате термального метаморфизма отдельными локализованными участками и прожилками. Черный цвет, по-видимому, обусловлен наличием тонкораспыленных минералов никелистого железа, троилита и ноцита. Р. Хмельницкий

11485. Определение щелочных металлов в метеоритах методом возгонки. Э д у а р д с, Ю р и (Determination of alkali metals in meteorites by a distillation process. E d w a r d s G e o r g e, U r e y H a-

r o l d C.), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **7**, № 3/4, 154—168 (англ.)

Предложен метод анализа, основанный на летучести хлоридов Na и K из силикатов при т-ре 1300—1450°. Хлориды, конденсированные на стеклянной вате и стенках сосуда, собираются, упариваются, и содержание Na и K определяется на пламенном спектрофотометре. Анализировался 21 образец хондрита (I), 4 ахондрита (II) и 8 углистых хондритов (III). Содержание Na и K (в %) соответственно лежит в пределах: для I 0,47—0,74, среднее 0,67; 0,058—0,102, среднее 0,085; II 0,003—1,00; 0,0008—0,083; III 0,16—0,56; 0,032—0,060. Содержание Rb (в %) в 8 хондритах составляет 0,00040—0,00060, среднее 0,00052.

Р. Хмельницкий

11486. Удельное электрическое сопротивление метеоритов. Эвернден, Верхоген (Electrical resistivity of meteorites. E v e r n d e n J. F., V e r h o o g e n J.), Nature, 1956, **178**, № 4524, 106—107 (англ.)

Измерено уд. сопротивление некоторых каменных метеоритов (10^1—10^8 *ом/см* для образцов с различным содержанием металлов). Показано, что изменение электрич. проводимости слоев Земли на глубине 600—900 *км* связано со структурными изменениями. На глубине >900 *км* уд. сопротивление приближается к сопротивлению силикатов (10^9 *ом/см*).

А. Чемоданов

11487. Содержание Na и K в метеоритах. Эдуардс (Sodium and potassium in meteorites. E d w a r d s G e o r g e), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **8**, № 5-6, 285—294 (англ.)

Определено содержание Na и K в 19 хондритах, 16 ахондритах, 2 углеродистых хондритах и в оливинах из 4 палласитов. Полученные результаты совпали с предыдущими. Содержание Na в хондритах варьируется в пределах 0,60—0,76% и K от 0,072 до 0,096%. Их содержание в оливинах изменяется для Na от 0,04 до 0,05% и K от 0,009 до 0,011%. В ахондритах их содержание варьируется в более широких пределах даже для образцов, взятых из разных мест одного и того же метеорита. Отсутствие достаточного эксперим. материала не позволяет сделать окончательного вывода о распределении этих элементов по метеоритным подгруппам.

И. Задорожный

11488. О распространенности дейтерия в метеоритах. Боато (Meaning of deuterium abundance in meteorites. B o a t o G i o v a n n i), Nature, 1956, **177**, № 4505, 424—425 (англ.)

Ответ на критич. замечания Эдуардса (РЖХим, 1956, 12662) по поводу предыдущих работ автора (РЖХим, 1955, 48744; 1956, 25426).

И. Задорожный

11489. Химический состав атмосферных осадков северо-восточной части Украины. Денисов П. В., Бугаев А. Л., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 5, 879—881

Исследованы осадки в районе Харькова с 1 апреля 1954 г. по 1 апреля 1955 г. Собрано и проанализировано 37 образцов дождя и 18 образцов снега. Результаты всего комплекса гидрохим. исследований в сопоставлении с некоторыми метеорологич. данными приведены в виде графиков. Данные хим. анализов на Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^- по сезонам сведены в таблицу. Общая минерализация осадков колебалась от 13,14 до 72,52 *мг/л*. Отмечена зависимость хим. состава осадков от метеорологич. условий. Напр., в грозовых водах резко повышается содержание NO_3^-. Минерализация дождевой воды несколько выше снеговой. Общее кол-во солей, выпадающих за год на 1 *га*, составляет ~ 257 *кг*; из них (в *кг*): SO_4^{2-} ~ 80, HCO_3^- ~ 68, Cl^- 28,7, Ca 36,3, Mg 12,6, Na 14,1,

В. Потапов

11490. Пути развития геохимии. Виноградов А. П. (Căile de dezvoltare a geochimiei. V i n o g r a d o v A. P.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1956, **10**, № 1, 97—113 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 57821

В. Ш.

11491. Распространенность элементов в земной коре и гипотезы о происхождении Земли. Лебедев В. И., Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1955, № 9, 38—49

Отмечается ряд закономерностей в распространении элементов в земной коре: 1) распространенность элементов, за исключением Li, Be, B, уменьшается от начала к концу Менделеевской таблицы (МТ); 2) элементы 2-ой половины четвертого и всего пятого периода, за исключением Pb, Sr, Zn, Sn, распространены очень незначительно; 3) четные элементы, кроме Be, Se и благородных газов, распространены в 5—10 и более раз, чем соседние с ними нечетные (аналогично ведут себя изотопы этих атомов); 4) энергия связи на нуклон с увеличением атомного номера или массового числа атома вначале быстро возрастает, у Cr и Mn достигает максимума, а затем начинает медленно снижаться; 5) для первой части МТ атомы, наиболее распространенные или с четным массовым числом, обладают относительно высокой энергией связи *E* и наоборот. Для 2-й половины МТ, начиная с Fe и Ni, это закономерность нарушается, что объясняется условиями образования атомов. Наиболее распространены элементы с E 8 *мэв* на нуклон (кроме H и Fe), эквивалентной т-ре 87—98,7 млрд. на 1 град.; 6) высокая распространенность легких и тяжелых элементов с E 7,6—8,5 *мэв*, малая распространенность Li, Be, B и элементов между Fe и Ba объясняется различными группировками элементарных частиц и условиями образования атомов; 7) малая распространенность благородных газов объясняется их появлением после образования Земли или земной коры, что согласуется с гипотезой О. Ю. Шмидта.

Л. Флерова

11492. Математическая модель круговорота углерода в природе. Эриксон, Веландер (On a mathematical model of the carbon cycle in nature. E r i k s s o n E., W e l a n d e r P.), Tellus, 1956, **8**, № 2, 155—175 (англ.)

Рассмотрен круговорот C в системе атмосфера — биосфера — море при характеристич. времени 10—1000 лет. За счет задержки C в биосфере (порядка нескольких десятков лет) возможны значительные периодич. колебания его кол-ва в биосфере и атмосфере, усиливающиеся при наличии больших запасов карбонатов в море. На электронной машине BESK проведены соответствующие численные расчеты. Авторы считают, что экспериментально установленный рост конц-ии CO_2 в атмосфере объясняется, по-видимому, таким колебанием, а не сжиганием запасов ископаемого угля, что привело бы лишь к накоплению углерода в биосфере.

А. Чемоданов

11493. Осмотические равновесия расплав — газовая фаза в системе вода — породообразующий силикат и их возможное петрологическое значение. Николаев В. А., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 5, 29—38

Рассмотрены термодинамич. условия осмотич. равновесия в системе расплав — газовая фаза, на примере системы силикат — вода, при условии неравного давления на фазы. Ур-ния, рекомендуемые автором, достаточно точны для практич. применения. Сделан вывод о самопроизвольном растворении газовой фазы в расплаве, пока p^G не станет равным p^L (p^G — давление газовой фазы, p^L — давление на расплав). Предложена диаграмма осмотич. равновесий в двойной си-

стеме 3-го типа. Проведен подробный разбор диаграммы и сделаны выводы о значении осмотич. растворения газовой фазы. В. Потапов

11494. Измерение возраста K-Ar-методом. Фолинсби, Липсон, Рейнольдс (Potassium-argon dating. Folinsbee R. E., Lipson J., Reynolds J. H.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **10,** № 1-2, 60—68 (англ.)

Благодаря применению ультравысокой вакуумной системы и специально сконструированного масс-спектрометра возможно точное измерение возраста малых кол-в образцов «молодых» минер. образований. Возраст 7 гранитов субпровинции Йеллоунайф Канадского щита (млн. лет): 1410—2650; 4 гранитов из батолита Сьерра-Невады (Калифорния) 67—108; хондрита из Форест Сити (Айова) 4240—4640; калийной соли из девона Западной Канады 285—347. Ar в слюде удерживается прочнее, чем в полевом шпате; в ортоклазе прочнее, чем в триклинном полевом шпате; биотиты удерживают Ar количественно. Р. Хмельницкий

11495. Измерение возраста осадочных пород K-Ar-методом. Липсон (K-A dating of sediments. Lipson Ioseph I.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **10,** № 1—2, 149—151 (англ.)

Определен возраст 10 образцов глауконитов Новой Зеландии (**I**) и полевого шпата (**II**), глауконита (**III**) и сильвина (**IV**) из Канады. Полученные данные соответственно равны (в млн. лет.): **I** 16,3—49,2; **II** 94,9±4,7; **III** 142±10; **IV** 285±14. Р. Хмельницкий

11496. Расхождения в уранововинцовом методе определения возраста I. Уэтерилл (Discordant uranium-lead ages, I. Wetherill George W.), Trans. Amer. Geophys. Union, 1956, **37,** № 3, 320—326 (англ.)

Предложен метод графич. расчета расхождения в определении возраста минералов из отношения конц-ий Pb^{206}/U^{238} и Pb^{207}/U^{235} для случая, когда U и Pb подвергались неоднократному фракционированию. Исследовано также влияние исходных кол-в радиогенного Pb, постоянных потерь промежуточных продуктов распада и неравномерного фракционирования Pb^{206} и Pb^{207}. А. Чемоданов

11497. Урановые минералы. Фьорентини (I minerali uraniferi. Fiorentini M. C.), Energia nucleare, 1956, **3,** № 2, 84—92 (итал.)

Обзор 111. Библ. 31 назв. Г. Воробьев

11498. Новый урансодержащий редкоземельный минерал. Сринивасан (A new uraniferous rare earth mineral. Srinivasan N. R.), Chem. Age, 1956, **74,** № 1920, 947—948 (англ.)

Описан минерал, обнаруженный в радиоактивной руде в Квинсленде (Австралия), названный стиллвеллитом. Ассоциирующие минералы: гранат, ортит и апатит. В тонких слоях стиллвеллит бесцветен с двойным лучепреломлением 0,119 ± 0,002, в толстых слоях и зернах — бледно-коричневый. Твердость 5,5, уд. в. 4,57 ± 0,10, показатель преломления *n* колеблется от 1,760 ± 0,002 до 1,784 ± 0,002, спайность параллельно (0,110). По данным рентгеноструктурного анализа, сингония гексагональная, *C* 3*m* или *C*3*n*2; *a* 6,85, *c* 6,74 A, *c*:*a* = 0,969. Хим. состав концентрата, содержащего 97,9 ± 0,4% стиллвеллита, высушенного при 110°, (в %): SiO_2 20,1, B_2O_3 11,5, TR 58,4 (Ce_2O_3 51% от суммы TR), P_2O_5 2.58, U_3O_8 0.61, Fe_2O_3 0,23, Al_2O_3 1,68, CaO 3,96, CO_2 0,18. F 0,16, потеря при прокаливании 0,90, сумма 100,3. Элементарная ячейка содержит 3 $(LaO_{0,93}CaO_{0,14})$ $B_{0,86}$ $(Si_{0,89} \cdot P_{0,09}$ $O_{4,59}$ $OH_{0,26})$ при соответствующей структурной ф-ле $(La, Ca)_B$. Р. Хмельницкий

11499. Предварительное описание коффинита — нового уранового минерала. Стифф, Стерн, Шервуд (Preliminary description of coffinite — a new uranium mineral. Stieff L. R., Stern T. W., Sherwood A. M.), Science, 1955, **121,** № 3147, 608—609 (англ.)

В неокисленных рудах плато Колорадо обнаружен минерал, названный коффинитом. Вмещающие породы: триасовые и юрские осадочные образования. Коффинит ассоциирует с углеродистыми в-вами, уранинитом, черными ванадиевыми минералами, пиритом, кварцем и глиной. Цвет черный, блеск алмазный. Уд. вес концентрата, относительно свободного от органич. примесей, 5,1. По данным рентгеноструктурного анализа: сингония тетрагональная; a_0 6,94, c_0 6,31 A. Отмечены сильные линии: 4,66; 3,48; 2,65; 2,64 и 1,80 A. Основной хим. состав: 61% U и переменные кол-ва Si, As и V. В ИК-спектре поглощения видны 2 сильные полосы между 2,8 и 3,1 μ. Предполагаемая ф-ла: $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$. Р. Хмельницкий

11500. Изучение урановых минералов. XIX. Резерфордин, дидерихит и кларкеит. Фрондел, Мейровиц (Studies of uranium minerals (XIX): rutherfordine, diderichite, and clarkeite. Frondel Clifford, Meyrowitz Robert), Amer. Mineralogist, 1956, **41,** № 1-2, 127—133 (англ.)

Резерфордин, дидерихит и синтетич. карбонат урана, полученный при нагревании осажденного $UO_3 \cdot nH_2O$ при 300° под давл. 1050 *кГ/см*², CO_2, дают тождественные рентгенограммы, а по составу близки к ф-ле $(UO_2)(CO_3)$. Исследован резерфордин из месторождений Берилловая гора, Нью-Гемпшир и Ньюри, Майн, где он встречается как продукт выветривания уранинита в пегматитах. Описан кларкеит из месторождения Аймер (Райпутана, Индия), являющийся продуктом изменения уранинита. Кларкеит отвечает ф-ле $(Na, Ca, Pb, Th, U, H_2O)_2U_2(O, H_2O)_7$, изоструктурен с $Na_2U_2O_7$ и CaU_2O_7. Уд. в. 6,29. Даны хим. анализы резерфордина, дидерихита и кларкеита. Приводится методика определения U^{4+}, U^{6+}, Pb и других элементов. Часть XVII см. РЖХим, 1957, 4147. Л. Рудовская

15011. Присутствие урана в окисленных основных металлических рудах района Гудспрингс, Клэрк Комп, штат Невада. Бартон (Fixation of uranium in the oxidized base metal ores of the Goodsprings district, Clark Co., Nevada. Barton Paul B., Jr.), Econ. Geol., 1956, **51,** № 2, 178—191 (англ.)

В 46 из 85 рудников района Гудспрингс обнаружена аномально высокая радиоактивность, обусловленная присутствием U и продуктов его распада. При этом не было найдено месторождений первичных урановых минералов, вторичные минералы встречаются здесь крайне редко. Результаты исследования показали, что в большинстве случаев радиоактивность локализована в лимонитах, гидроцинкитах, железистых сланцах и хризоколлах. Причина близкой связи U с этими минералами представляет интерес особенно в связи с открытием радиоактивных лимонитов в других районах. Предполагается, что U адсорбировался из р-ров на колл. в-ве в процессе окисления первичных сульфидов или рудных тел, содержащих урановую смолку. Лабораторные исследования показали, что уранилкарбонат, уранилгидроксил и уранил-ионы хорошо адсорбируются на лимоните и гидроцинките. После кристаллизации адсорбента U возвращается в р-р или образует дискретные зерна урановых минералов внутри адсорбента. И. Задорожный

11502. Радиоактивные месторождения Невады. Данные по геологии урана. Лавринг (Radioaktive deposits of Nevada. A contribution to the geology of uranium. Lovering T. G. Geol. Survey Bull., № 1009—C, IV, 106 pp.) (англ.)

Изучены 25 месторождений из имеющихся 35 в штате Невада. Известные месторождения могут быть разбиты

на 3 главные группы: ассоциирующие с осадочными породами, находящиеся в изверженных породах и в зонах контактового метаморфоза. Единственным первичным урановым минералом является уранинит, обнаруженный в двух районах. Вторичные урановые минералы: карнотит, тюямунит, отунит, торбернит, гуммит, уранофан, казолит. Монацит является единственным экономически значимым ториевым минералом. С экономич. точки зрения важны 4 рудника с содержанием U (в %, в предположении, что радиоактивность есть результат распада U) от 0,11 до 9. Подробно описано 7 округов, приведены геологич. карты и разрезы.

Р. Хмельницкий

11503. **К геохимии рассеянного тория и урана в глинах и карбонатных породах Русской платформы.** **Баранов В. И., Ронов А. Б., Купцова К. Г.,** Геохимия, 1956, № 3, 3—8

При осадочных процессах U мигрирует в значительной мере в виде растворимых соединений, в то время как Th — в кластич. и колл. форме. Величина отношения Th : U в глинах в 2 раза выше, чем в карбонатных породах, причем в последних Th содержится в нерастворимой части. В глинах Русской платформы содержится в среднем $1,1 \cdot 10^{-3}$% Th и $4,1 \cdot 10^{-4}$%U, в карбонатных породах $2,4 \cdot 10^{4-}$% Th и $2 \cdot 1,10^{-4}$%U. Максим. содержание Th отмечено в породах, образовавшихся в периоды наиболее интенсивного размыва кристаллич. пород или коры выветривания. Содержание U в породах различного состава и геологич. возраста колеблется значительно меньше, чем содержание Th. Некоторое обогащение U наблюдается в породах с повышенным содержанием органич. в-в.

В. Александров

11504. **Материалы к геохимии ванадия.** **Бадалов С. Т.,** Тр. Ин-та геол. АН УзССР, 1956, вып. 12, 65—73

Проведены спектральные анализы свыше 34 образцов минералов изверженных и осадочно-метаморфич. пород одного из районов Средней Азии. Район сложен метаморфич. песчано-сланцевой толщей верхнего силура, прорванной гранитоидными породами варисского возраста. Коэфф. конц-ии V (содержание V в гранодиоритах принято за единицу) лежит в пределах: для контактово-метаморфич. пород 10—500; гранитов, кварцевых диоритов, лампрофиров и др. <1—10; биотитов <1—250; мусковитов 1—10, гранатов, турмалинов и других минералов <1—3000. Основным источником V являются черные кварцево-графитовые роговики, возникшие в результате контактового метасоматоза из осадочно-битуминозных ванадийсодержащих пород. Накопление V происходило в восстановительной среде при отложении органич. в-ва, которое в последующих процессах метаморфизма превратилось в кварцево-графитовый роговик. Почти весь ассимилированный интрузией V концентрируется главным образом в биотите и частично в мусковите и, как правило, не концентрируется во всех последующих фазах, за исключением мелких гидротермальных жил, которые в местах прохождения через роговики дают редкие минералы с V: роскоэлит, турмалин, гранат и др.

Р. Хмельницкий

11505. **К геохимии кадмия.** **Винниченко Н. Т.,** Тр. Среднеаз. ун-та, 1956, вып. 82, 29—32

Обзор. Библ. 16 назв. Г. Воробьев

11506. **Фтор в породах.** **Кокубу** (Fluorine in rocks. Kokubu Nobuhide), 九州大學理學部紀要, Кюсю дайгаку ригакубу киё, Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., 1956, **62**, № 3, pp. 96—149 (англ.)

Колориметрическим методом (Gericke, S., Kurmies, B., Z. analyt. Chem., 1951, **132**, 335) определено содержание F в породообразующих минералах и породах Японии. Показано, что F содержится не только в гидроксилсодержащих минералах, но и в таких, как магнетит, плагиоклазы, оливин и др. Излившиеся породы содержат (в %) 0,005—0,090 F (в среднем 0,027, обычно 0,015—0,020 F), вулканич. жилы 0,016—0,0290 F, изверженные породы 0,01—0,24 (обычно 0,01—0,03 F), метаморфич. 0—0,16 F (обычно 0,01—0,03 F), осадочные 0—0,11 (обычно 0,01—0,03 F). Содержание F не связано с типом и хим. составом излившихся пород и определенными вулканич. зонами. В лавах одного и того же вулкана лавы средних стадий дифференциации наиболее богаты F. Крупнозернистые вулканич. пеплы содержат больше F, чем мелкозернистые. Низкие содержания F в жидких включениях в базальте (8 *мг/л*) объясняется летучестью F и преимущественной фиксацией его в твердой фазе. Кислые интрузивные породы богаче F, чем основные. Содержание F повышается в гибридных метаморфич. породах и снижается в регионально-метаморфических. Пелитовые осадочные породы богаче F, чем псаммитовые, а биогенные богаче обломочных. В отложениях углекислых горячих источников F концентрируется больше, чем Cl. Содержание F не связано с геологич. возрастом пород и зависит, в основном, от локальных условий их формирования. Приведена таблица средних содержаний F в породах различных типов и минералах. Библ. 77 назв.

В. Александров

11507. **Виноградовит — новый минерал.** **Семенов Е. И., Бонштедт-Куплетская Э. М., Молева В. А., Слудская Н. Н.,** Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 3, 617—620

В 12 пегматитовых телах Ловозерского и Хибинского щел. массивов (Кольский полуостров) обнаружен новый минерал — виноградовит, названный так в честь академика А. П. Виноградова. Минерал присутствует в виде тонкоигольчатых и тонковолокнистых выделений размером до 5 *см*: в приконтактовой части — в виде оторочек и псевдоморфоз по рамзаиту и лампрофиллиту; в центральной части — в пустотах друз натролита и анальцима; другие ассоциирующие минералы пегматита: эгирин, нефелин, микроклин, эвдиалит, апатит, полилитионит, нептунит и др. Происхождение виноградовита гидротермальное. Сингония моноклинная. Окраска агрегатов белая, кристаллы бесцветные. Хрупкий, излом неровный, спайность совершенная по (010). Твердость ~4, уд. в. 2,878, т. пл. ~800°. Оптически двуосный (—), $2V = -41°$; $N_g = 1,775$, $N_m = 1,770$, $N_p = 1,745 \pm 0,004$, $N_g - N_p = 0,030$; удлинение положительное; $cN_g = 7°$. Плоскость оптич. осей перпендикулярна (010). Слабый плеохроизм, $N_g > N_p$. Дисперсия оптич. осей $r > v$. Двойникование по (010). Ориентировочное положение осей $a : b : c = 1,18 : 1 : 0,76$; β 91°58′. Получены кривая обезвоживания и дебаеграммы. Результаты хим. анализа (в %): SiO_2 40,70, TiO_2 33,60, Al_2O_3 6,20, MgO 0,36, CaO 1,00, Na_2O 12,00, K_2O 1,78, H_2O^+ (110°) 4,14, H_2O^- 0,66, сумма 100,44. Ориентировочная ф-ла: $Na_5Ti_4AlSi_6O_{24} \cdot 3H_2O$. Результаты частных анализов (в %): хим. путем 3,52% Nb_2O_5, спектральным путем 0,08 и 0,2% Be (в двух образцах). Спектральный анализ дополнительно обнаружил Fe, Mn, Sr, Ga и Zr. Кристаллохим. положение отдельных элементов не совсем ясно. На поверхности виноградовит подвергается лейкоксенизации.

Г. Воробьев

11508. **К вопросу замещения минералов.** **Иваницкий Т. В.,** Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1955, № 9, 286—289

Приведены 8 микрофотографий 3 типов замещений, наблюдаемых в полиметаллич. жилах, приуроченных к порфиритовой свите байоса: замещение в структурно и химически однотипных соединениях с общим анионом, протекающее с ионной диффузией сквозь кристаллич. решетку, с катионным обменом и частичной пере-

стройкой кристаллич. решетки (халькопирит → сфалерит; халькопирит → блеклая руда); 2) замещение в структурно различных соединениях с общим анионом, протекающее с разложением кристаллич. решетки и полной ее перестройкой (сфалерит → пирит; галенит → → сфалерит); 3) замещение в структурно и химически различных соединениях, протекающее с полным растворением, выносом и компенсирующим привносом (кварц → пирит; кальцит → сфалерит). Рассмотренные случаи подчиняются закону равных объемов и замещение протекает «ион за ионом». Р. Хмельницкий

11509. Возраст и геохимические особенности свинцовых рудопроявлений Украины. Тугаринов А. И, Зыков С. И., Геохимия, 1956, 3, 42—49

Обсуждается метод определения абс. возраста по отношениям изотопов обыкновенного Pb в галенитах. Приведены теоретич. кривые: распространенность изотопов Pb — время и возраст галенитов. Сравниваются средний изотопный состав свинца отдельных рудных провинций варисского возраста. На основании экспериm. и теоретич. данных показано изменение AcD/RaG и ThD/RaG свинца земной коры и галенитов Украины со временем. Возраст определенных по отношениям Pb^{206}/Pb^{204}; Pb^{207}/Pb^{204}, Pb^{208}/Pb^{204} трех образцов галенитов: 2380±200; 1820±100; 970±200? Полученные данные оказались весьма близкими к данным А. И. Виноградова для основных вулканич. циклов Украинского докембрия. Р. Хмельницкий

11510. Предварительное сообщение об исследованиях ниобатов, танталатов и некоторых других связанных с ними минералов. Хатчинсон (Preliminary report on investigations of minerals of columbium and tantalum and of certain associated minerals. Hutchinson Richard W.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 5-6, 432—452 (англ.)

Исследованы оптич. свойства 29 образцов колумбита, танталита, иттротанталита, висмутотанталита, стибиотанталита, тапиолита, ильменорутила и др. Кажущийся угол вращения лежит в пределах: для изоморфного ряда колумбитов-танталитов 1,2—1,5°, для тапиолитов 1,7—2,9°. Дисперсия для всех образцов варьирует от 0,2 до 0,7°. Исследовано влияние состава и строения минералов на оптич. свойства. Хим. состав 9 минералов, определенный флуоресцентным методом (в %): Nb_2O_5 1—73, Ta_2O_5 10—73, Nb : Ta от 1 : 56 до 7,30 : 1, FeO 5—14, MnO 0,7—16, Fe : Mn от 1 : 1,60 до 20,0 : 1, SnO_2 до 3,5, $WO_3 < 2$, ZrO_2 следы, Y_2O_3 до 12, TR до 5—10, $TiO_2 < 6$. Р. Хмельницкий

11511. К минералогии зоны окисления Благодатного месторождения на Среднем Урале. Ярош Н. А., Тр. Горно-геол. ин-та. Уральск. Фил. АН СССР, 1955, вып. 26, 50—67

На IV Благодатном руднике произведено морфологич. кристаллооптич. и качеств. спектральное изучение 12 минералов; для 4 из них дополнительно выполнены хим. анализы. Пироморфит (5 образцов различной окраски): Sb, Mg, Si, Fe, Bi, Al, Mo, V, Cu, Ag, Zn, Cr; данные хим. анализа (в %): PbO 77,3 CaO 2,80, P_2O_5 15,14, As_2O_5 1,40, сумма 96,64; зеленая окраска вызвана присутствием Fe, а голубая присутствием Cu. Миметезит: Pb, As, V, Si, Fe, Mo, Cu, Ag, Mg, P, Al, Zn и Ca. Карминит: Pb, As, Fe, Cu, Mg, Si, Sb, Ca, Zn, Bi, Al и Mn. Оливенит: As, Cu, Si, Mg, Pb, Ca, Sb, Mn, Fe, Al, Mo, Ag и Zn. Скородит: Zn, Ca, Sb, Mn, Sn, Si, Al, Mg, Bi, Ti; данные хим. анализа (в %): Fe_2O_3 33,22, CuO 0,87, As_2O_5 47,84, P_2O_5 0,69, нерастворимый остаток 0,60, сумма 83,22 (H_2O 16,78). Вульфенит: As, Sn, Mg, Si, Fe, Al, V, Cu, Zn и Ca; хим. анализ (в %): PbO 60,99, MoO_3 38,82, сумма 99,81. Ферримолибдит: Mo, Fe, Sb, Si. Биндгеймит (с примесями): Sb, Pb, Si, Cu, Mn, Mg, Fe и As (плотное в-во); хим. состав охристого в-ва (в %): Fe_2O_3 12,8, As_2O_5 18,2, P_2O_5 0,55, PbO 27,16, Sb_2O_5 14,86, CuO 5,73, SiO_2 11,85, потеря при прокаливании 7,20, сумма 98,45. Церруссит: Mg, Fe, Mo, Cu, Ca, Al, Co, As, V и Ti. Азурит: Si, Fe, Pb, Al, Ag, Mg, Mo, As, Ca, Sb, Mn, V и Co. Хризоколла (3 образца различной окраски): As, Sb, Pb, Mn, Zn, Mg, Fe, Bi, Al, Ag, Na и Ca. Бисбиит: Cu, Si, As, Sb, Pb, Mg, Fe, Al и Ca. Для халькантита даны только оптич. константы. Сохранение большинства элементов в зоне окисления месторождения автор объясняет: 1) первичным составом руд (Cu — Sb — As — Pb) и 2) нейтральной (или слабокислой) окислительной средой благодаря наличию богатых карбонатами вмещающих пород. Г. Воробьев

11512. Куплетскит-новый минерал группы астрофиллита. Семенов Е. И., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 5, 933—936

В пегматитах и нефелиновых сиенитах Ловозерского миссива (Кольский полуостров) в 1949 г. открыт марганцевый аналог астрофиллита — крайний член непрерывного изоморфного ряда $K_2Fe_4Ti[Si_4O_{14}](OH)_2$ — — $K_2Mn_4Ti[Si_4O_{14}](OH)_2$. Происхождение: магматич., пегматитовое и метосоматич. Ассоциирующие минералы: нефелин, микроклин, эгирин, эвдиалит, рамзаит, лампрофиллит, натролит, шизолит, нептунит. Форма выделений: пластинки до 5×3×1 *см*, чешуйки и иголки. Сингония триклинная или моноклинная. Оптически двуосный (—), $2V = -79°$, сильная дисперсия оптич. осей ($r > v$); $N_g - 1{,}731$, $N_m = 1{,}699$, $N_p = 1{,}656$. Плеохроизм от коричневого до оранжево-желтого. Удлинение положительное. Окраска темнокоричневая до черной. Блеск стеклянный. Твердость ~3. Результаты двух хим. анализов (в %): SiO_2 32.60; 33,54; TiO_2 12,04; 10,64; ZrO_2 1,19; Nb_2O_5 0,66; 2,48; Al_2O_3 1,68; 1,00; Fe_3O_4 5,44; 13,15; MnO 27,65; 23,60; MgO 2,98; 1,63; CaO 3,60; 1,45; BaO не опр.; 0,32; K_2O 4.38; 5,63; Na_2O 2,14; 2,14; H_2O^+ (110°) 3,84; 3,90, H_2O^- 1,08; 0,80; F 1,22; не определялся; сумма 100,49; 100,18. Дополнительно определены: рентгеноспектральным методом 1% Sr, 0,2% Rb, 0,1% Ce и 0,1% Nd; спектральным методом слабые линии Be, Zn, Ga и Ta. Кристаллохим. ф-лы по двум анализам: $(K_{0.64}Na_{0.48})_{1.12}(Mn_{,69}Fe_{0.47}Mg_{0.51}Ca_{0.44})_{4.11}(Ti_{1.00}Zr_{0.07}Nb_{0.03})_{1.10}[Si_{3.75}Al_{0.22}Ti_{0.03}O_{14}]\cdot(F_1OH)_2$; $(K_{0.83}Na_{0.47}Ba_{0.01})_{1.31}(Mn_{2,28}Fe_{1,19}Mg_{0,28}Ca_{0,18})_{3,93}(Ti_{0,90}Nb_{0,13})_{1,03}[Si_{3.85}Al_{0,14}Ti_{0,01}O_{14}]\cdot(OH)_2$. Один частный хим. анализ открыл 4,35% Nb_2O_5. Минерал назван в честь советских минералогов Б. М. Куплетского и Э. М. Бонштедт-Куплетской, впервые исследовавших советские астрофиллиты. Г. Воробьев

11513. Супергенный сидерит из района Пезинок. Полак (Supergénny siderit z Pezinku. Polák Stanislav), Geol. práce. SAV, Zprávy, 1954, (1955), № 2, 42—47 (словац.; рез. русс., нем.)

При изучении пиритных руд в Пезинско-Пернецком массиве обнаружен сидерит гипергенного происхождения — в виде тонкозернистых и землистых масс зеленоватого цвета с 86,38% $FeCO_3$. Из примесей присутствуют (в %): FeS_2 1,93, Fe_7S_8 следы, Mn 1,49, SiO_2 3,17, Al_2O_3 1,33, TiO_2 следы. Спектральный анализ дополнительно открыл: Mg, Cu, Zn, Ni, Ca, Mn, Ba, Ti и Co. Обсуждаются два варианта образования сидерита: путем воздействия р-ров $FeSO_4$ на вторичные карбонаты или в результате р-ции растворенных в воде карбонатов и $FeSO_4$ (подобно образованию монгеймита). Г. Воробьев

11514. Краткая характеристика и парагенетические отношения в рудной жиле Терезия, Банская Штиавница. Кодера (Stručná characteristika paragenetických pomerov a chemizmu Terézia žily v Banskej Štiavnici. Koděra Miroslav), Geol. sbor.,

1956, 7, № 1-2, 19—32 (словац.; рез. русс., нем.)
Краткое сообщение о результатах морфологич. и спектрального изучения минералов, слагающих жилу: пирита, марказита, галенита, халькопирита, сфалерита, барита, родонита и др. Парагенетич. ассоциация элементов: Zn, Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Ge, Hg, Mg, Mn, Pb, Si, Sn, Te, Sb, Tl, Ni, Co, Bi. Выделено 6—7 этапов минералообразования, и построена приближенная схема геохим. развития жилы.
Г. Воробьев

11515. **Биотит-альбитовый нефелинолит — разновидность миаскитов из Вишневогородского щелочного массива.** Свяжин Н. В., Исаков М. Г., Тр. Свердл. горн. ин-та, 1956, вып. 26, 119—122
Петрографическое описание новой разновидности миаскита с ⩽80 об. % нефелина, 16 об. % полевых шпатов и 3,8 об. % биотита. Хим. состав двух образцов (в %): SiO_2 48,32; 52,72, TiO_2 0,11; 0,30; Al_2O_3 30,32; 29,9; Fe_2O_3 0,64; 0,84; FeO 1,86; 0,85; MnO 0,05; 0,042; MgO 0,07; 0,43; CaO 0,38; 1,51; Na_2O 12,95; 9,02; K_2O 4,33; 3,44; H_2O —; 0,24; P_2O_5 0,1; —; сумма 100, 28; 99,25. Порода включает жилы чистого нефелина 0,6 *м* мощности.
Г. Воробьев

11516. **О природе окраски миметезита.** Говоров И. Н., Сообщ. Дальневост. фил. АН СССР, 1955, вып. 8, 31—37
Исследованы разноокрашенные кристаллы миметезита из зоны окисления кварцевых жил, секущих верхние палеозойские граниты в Чаткальских горах. Гипогенные минералы жил: мусковит, ортоклаз, флюорит, топаз, триплит, манганосидерит, апатит, сфалерит, халькопирит, пирит, галенит, арсенопирит. Зона окисления мощностью 85—95 *м* делится на переходную подзону, подзону окисления и поверхностный слой. Миметезит встречен в подзоне окисления вместе с англезитом, малахитом, церусситом и каламином, по отношению к которым он является более поздним. Хим. состав светло-фисташково-зеленой и оранжевой разностей миметезита (в %): PbO 73,46; 71,58; CaO 0,0; 0,59; Fe_2O_3 0,22; 0,18; As_2O_5 23,18; 23,04; P_2O_5, 0,2; 1,11; CrO_3 0,09; 0,39; Mo 0,03; не опр.; Cl 2,17; 1,73; сумма 99,99; 99,21; уд. в. 7,213, 6,920. Спектральный анализ 10 различных по окраске образцов открыл дополнительно Be, Sb, Sn, Cu, Ag, Zn, Bi, In, W, V, Al, Mg, Mn, Si и Y. По данным колич. спектрального анализа, с изменением окраски от желтовато-зеленой до буровато-оранжевой через желтую содержание CrO_3 повышается от 0,06 до 0,41%. Таким образом, желтый хромофор $(CrO_4)^{-2}$ в сочетании с сильно поляризованным ионом свинца (красного цвета) обусловливает отмеченную выше гамму цветов.
Г. Воробьев

11517. **К изучению южной части Спишско-Гемерских рудных гор.** Варчек (Přispevok k poznaniu metalogenetických pomerov v južnej časti Spišsko-gemerského rudohoria. Varček Cyril), Geol. sbor., 1956, 7, № 1—2, 58—65 (словац.; рез. русс., нем.)
В районе города Рожнявы развиты осадочно-метаморфич. породы кембро-силурийского и карбонового возраста с телами вулканич. пород. Рудные жилы, встречающиеся здесь в большом кол-ве, разделяются по минералогич. составу на 4 группы: 1) кварцевые с сульфидами и золотом, 2) антимонитовые, 3) сидеритовые (кварцевые, сульфидные, альбитовые, магнетитовые и баритовые) и 4) баритовые. Отмечено, что в порфироидах жилы становятся альбитовыми вследствие обогащения рудоносных р-ров натрием из вмещающих пород.
Г. Воробьев

11518. **Изучение адуляра района реки Альберче (Навас-дель-Рей, Мадрид).** Сан-Мигель-де-ля-Камара, Гарсия-де-Фигерола (Estudio de la adularia del Rio Alberche (Navas del Rey, Madrid). San Miguel de la Cámara M., Garcia de Figuerola C.), Estudios geol., 1955, 25, 7—17 (исп.; рез. франц., англ., нем.)
Описано месторождение адуляра в гнейсах и мигматитах долины Альберче. Кристаллы адуляра изучены оптич., рентгенографич. и хим. методами. Результаты хим. анализа (в %): SiO_2 65,68; Al_2O_3 17,77, Na_2O 1,05, K_2O 14,75; H_2O^- 0,91; H_2O^+ 0,07; сумма 100,23. Приведены литературные данные по адулярам.
Р. Хмельницкий

11519. **Архейский монацит в прибрежных песках геологической провинции Иеллоунайф, Северо-Западные территории, Канада.** Фолинсби (Archean monazite in beach concentrates, Yellowknife geologic province, Northwest Territories, Canada. Folinsbee R. E.), Trans. Roy. Soc. Canada, 1955, 4, № 49, 7—24 (англ.)
Приведены геологич. условия конц-ии монацитовых песков гнейсового происхождения. Наряду с главными сопровождающими монацит минералами (альмандином) — магнетитом, ильменитом и гранатом — установлено присутствие андалузита, апатита, биотита, брукита, эпидота, кианита, оливина, пироксена, рутила, шеелита, силлиманита, шпинели, ставролита, турмалина, циркона и других тяжелых минералов. По данным спектрального анализа монацит содержит (в %): Th 1,5, Pb 0,4, P много, Si 1, Fe < 0,1, Al < 0,1, Zr < 0,1, Mg < 0,1, Ca < 0,1. Микроэлементы, оцененные по интенсивности линий без применения стандарта, присутствуют: в больших кол-вах Nd, La, в средних Ce, Pr, Sm, Y, в малых Dy, низких, средних или следовых кол-вах Yb, Er, не открыты Eu, Gd, Ho, Lu, Tb, Tm. Возраст 8 образцов гранитных включений определен аргоно-калиевым методом. Возраст монацитов, оцененный по возрасту гранитных интрузий, равен 2200—2400 млн. лет.
А. Гарибянц

11520. **О реакционной способности и термических превращениях сфалерита.** Зайдман Т. Н., Кочнев М. И., Плеханов А. Ф., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 6, 168—171
Исследована зависимость скорости нагревания образца сфалерита от т-ры при постоянном тепловом потоке. Хим. состав образца (в %): Zn 64,15, S 32,25, Pb 0,42, Fe 0,78. Зависимость скорости нагревания τ град/мин. от т-ры представлена графиком, имеющим скачкообразный характер, с постепенным убыванием при возрастании т-ры до 650°. На кривой наблюдаются 2 резко выраженных максимума (при 650 и 950°) и два минимума (при 850 и 1020°), после чего кривая уходит вверх. Аномальный ход графика объясняется наличием ряда термич. превращений, связанных с изменением состояния кристаллич. решетки. Установлена связь между интервалами термич. превращений ZnS и т-рой крит. точек образующих элементов.
В. Потапов

11521. **О происхождении карбонатно-антофиллито-актинолитовых пород мыса Карташ Северной Карелии.** Лебедев В. И., Уч. зап. ЛГУ, 1955, № 188, 23—58
Приведены результаты исследования редких для Беломорья карбонатно-антофиллито-актинолитовых пород с обсуждением особенностей хим. состава. Исследуемые породы образуют пластово-линзообразные тела в полосе амфиболовых и гранато-амфиболовых гнейсов и сланцев, в различной степени мигматизированных, которые подстилают биотитовые и гранато-биотитовые гнейсы, мигматизированные много сильнее. По минералогич. составу преобладают карбонатно-антофиллито-актинолитовые породы с повышенным кол-вом карбоната и колеблющимся соотношением антофиллита и актонолита. Карбонат представлен брейнеритом, анкеритом и доломитом. Встречаются хромпикотит и ромбич. пироксен. Второстепенные минералы: флогопит, хлорит сульфиды (главным образом пирротин) и др. Ис-

следуемые породы произошли за счет глубокого метаморфизма ультраосновных пород в результате процессов амфиболизации, они близки к перидотитам и оливиновым габбро-норитам и далеки от карбонатных пород первично осадочного происхождения. Накопление карбонатов произошло в результате циркуляции гидротермальных р-ров, содержащих CO_2, в условиях, препятствующих выносу во вмещающие породы избыточного магния. Приведены хим. анализы пород, карбоната, антофиллита, актинолита и спектральные анализы актинолита, антофиллита и шпинели.
Р. Хмельницкий

11522. **Спектроскоп и его применение для исследования драгоценных камней. Андерсон, Пейн** (The spectroscope and its applications to gemmology. Anderson B. W., Payne C. J.), Gemmologist, 1956, 25, № 297, 61—66 (англ.)

Обзор работ по спектрам поглощения цирконов. Употребляемые в ювелирном деле цирконы обнаруживают характерный спектр, позволяющий идентифицировать их с помощью спектрографа. Приведены спектры поглощения цирконов различных месторождений, а также перечень линий и полос в области 7560—4200 А.
Е. Шрейдер

11523. **Применение фазового газоволюметрического анализа для изучения процессов обезвоживания гидратированных минералов. Фридман Н. Г., Круглякова П. П.**, Тр. Казанск. фил. АН СССР. Сер. хим. н., 1956, № 3, 83—87

Приведены эксперим. данные по обезвоживанию гипса, гидроборацита, карналлита, каинита, шенита и полигалита. Метод в применении к детальному изучению кинетики процесса дегидратации позволяет быстро и точно получать данные по обезвоживанию минералов в небольших навесках.
Р. Хмельницкий

11524. **Термографический анализ глинистых минералов, насыщенных ионами алюминия и трехвалентного железа. Алешин С. Н., Иванов А. Н.**, Изв. Тимирязевской с.-х. акад., 1956, № 1, 217—226

Получены дифференциальные кривые нагревания каолина и асканита, насыщенных ионами Fe^{3+} и Al^{3+} Установлено, что на глинистых минералах Al и Fe не могут адсорбироваться из р-ров в виде ионов, а поглощаются только в виде гидроокисей. Термограммы образцов желтозема и краснозема из Западной Грузии указывают на наличие в них гидратов окиси Fe и Al.
А. Чемоданов

11525. **Геохимическое распределение некоторых элементов в карбоне Рура. Бринкман, Дегенс** (Die geochemische Verteilung einiger Elemente im Ruhrkarbon. Brinkmann R., Degens E.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 3, 56 (нем.)

Проведен спектральный (Mo, V, B) и хим. (K, P, Mn, Fe) анализы 7 проб, взятых из пластов различной мощности и степени засоленности. Для Mo, V и B установлена зависимость от фациального состава пород.
Р. Хмельницкий

11526. **Накопление некоторых химических элементов в ископаемых костях позвоночных. Лавров В. В.**, Докл. АН СССР, 1956, 108, № 6, 1113—1116

Исследован костный материал из разновозрастных толщ (от неогеновых до пермских) некоторых районов Евразии. По данным спектрального анализа >300 образцов, установлено, что в подавляющем большинстве случаев происходит заметное накопление Y, Ce, Be, La и Pb, которые отсутствуют в свежих озоленных костях крупного рогатого скота и свиней. Максим. содержание этих элементов (в %): Y ∼0,600, Ce ∼1,390, Be ∼0,0125, La до ∼1, Pb до 0,010. Такое обогащение носит вторичный характер и связывается с интенсивными ионообменными р-циями на губчатой поверхности костей с большой уд. поверхностью. Предложено название «остеохимия» для нового направления в изучении ископаемых костей.
Р. Хмельницкий

11527. **Термохимическое изучение равновесных отношений при метаморфизме силикатно-карбонатных пород. Уикс** (A thermochemical study of equilibrium relations during metamorphism of siliceous carbonate rocks. Weeks Wilford F.) J. Geol., 1956, 64, № 3, 245—270 (англ.)

Из термохимич. данных рассчитаны равновесные P-, T-кривые для 12 р-ций метаморфич. образования кремнийсодержащих доломитов, магнезитов и кальцитов. Рассчитанные величины согласуются с литературными данными. Последовательность р-ций при прогрессивном метаморфизме пород в равновесных условиях отличается от предложенной Боуэном (Bowen N. Z., J. Geol., 1940, 48, 225—274) и Тилли (Tilley C. E. Geol. Mag. 1951a, 88, 175—178), ибо диопсид становится устойчивым прежде, чем форстерит, и волластонит — прежде, чем периклаз. Вычислены предельные давления CO_2, необходимые для стабильности системы кальцит — кварц в амфиболитовых и гранулитовых фациях.
А. Чемоданов

11528. **Спектрографическое изучение зол антрацитов Португалии. Бриту** (Estudo espectrográfico de cinzas de antracites portuguesas. Brito Alberto Carlos de), Estud., notas a trab. serv. fomento mineiro, 1955, 10, № 3-4, 236—250 (порт.; рез. англ.)

Описана методика и приведены результаты полуколич. спектрального анализа 101 образца антрацитов из 8 месторождений Португалии, озоленных при т-ре 550°. Из 40 определяемых элементов обнаружены 26, в том числе Si, Al, K, As, B, Ba, Be, Ca, Cr, Cu, Ga, Mg, Mn, Na, Ti и Ti присутствуют во всех образцах. Частота нахождения остальных элементов уменьшается в следующем порядке (от 99 до 4,9%) Co = V > Sr > >Li > Zr > Mo > Pb > Ag ≫ Sn > La; Si, Al и K определены качественно.
Г. Воробьев

11529. **Спектрографическое изучение озоленных лигнитов из Португалии. Бриту** (Estudo espectrográfico de cinzas de lignites portuguesas. Brito Alberto Carlos de), Estud., notas e trab. serv. fomento mineiro, [1955], 10, № 3-4, 251—262 (порт.; рез. англ.)

На кварцевом спектрографе (Литтров) получены эмиссионные спектры 64 образцов озоленных лигнитов из 10 месторождений Португалии. Озоление производилось при 550°. Из 40 определяемых хим. элементов обнаружено 26, в том числе 22 полуколичественно: As, B, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V, W и Zr. Относительная частота нахождения: Zr ≪ Sn < W < Ge < Mo ≪ Sr < Co < Ga < As < Pb; остальные элементы обнаружены во всех образцах. Содержание Ge составляет: 0,1—0,01% в 6 образцах и 0,01—0,001% в 18 образцах.
Г. Воробьев

11530. **Международный коллоквиум по петрографии. Власов К. А., Семененко Н. П.**, Изв. АН СССР, сер. геол., 1956, № 6, 110—115

11531. **Вопросы генезиса фосфоритов. Турнау — Моровская** (Zagadnienia związane z genezą fosforytów. Turnau-Morawska Maria), Przegl. geol., 1956, № 4, 151—153 (польск.)

Указывается, что генезис фосфоритов связан с источниками P и способами его конц-ии, а также с физ.-хим. и географич. условиями образования фосфорных месторождений. Основным первоисточником P для осадочных месторождений является апатит и второстепенным — монацит и ксенотим. Отмечается большая роль организмов, абсорбирующих P и отдающих его после отмирания в виде фосфата аммония; последний реагирует с карбонатом Ca и вызывает выпадение

из р-ра фосфорнокислого Ca. Важнейшие месторождения фосфоритов образовались в морской воде.
Ч. Кроль

11532. **К вопросу о железистых хлоритах из осадочных железорудных толщ Сибири. Бевзенко П. Е.,** Тр. Дальневост. политехн. ин-та, 1954, вып. 43, 81—91

Проведена работа по диагностике минералов группы лептохлорита из осадочных железных руд докембрийского (?) возраста. На основании полевых наблюдений, микроскопич., хим. и термич. анализов установлено, что исследуемые хлориты отличаются высоким содержанием FeO (21,27—33,38%) в ущерб Mg, Mn и Ca. При этом выделяются 2 характерные разности: 1) тюрингитовая с приближенной ф-лой $3SiO_2$ 2(Al, $Fe)_2O_3 \cdot 4FeO \cdot 3H_2O$; N = 1,65—1,68; окраска густо-зеленая и 2) шамозитовая с ф-лой $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 4FeO \cdot 3H_2O$; N = 1,60—1,64; окраска бледно-зеленая. Воспроизводится геохим. обстановка образования лептохлоритов.
Г. Воробьев

11533. **Сообщение о 4-ой Национальной конференции по глинам, состоявшейся 10—13 октября 1955 года в университете штата Пенсильвания. Хаузер** (Report on the Fourth National Clay Conference, October 10—13, 1955, at Pennsylvania State University Hauser Ernst A.), Kolloid-Z., 1956, **145**, № 1, 46—48 (англ.)

11534. **Происхождение углеводородов земной коры. (Химизм и важнейшие геологические особенности залегания нефти и газа.) Кропоткин П. Н.** Материалы Дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти, Киев, АН УССР, 1956, 94—125
См. РЖХим, 1956, 50581.

11535. **Некоторые вопросы химизма нефтеобразования. Гринберг И. В.** Материалы Дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти. Киев, АН УССР, 1956, 206—221
См. РЖХим, 1956, 22256.

11536. **О некоторых геохимических особенностях нефтей месторождений Прибалханского района. Старобинец И. С.,** Изв. АН ТуркмССР, 1956, № 1, 35—41

Нефтематеринское в-во, условия бассейна седиментации, литология пород не оказали или оказали незначительное влияние на формирование различных типов нефтей месторождений Прибалханского района. Такое разделение связано, главным образом, с вторичными изменениями. Изучение различий в свойствах флюидов различных тектонич. единиц одного месторождения допускает возможность протекания окислительных процессов в подземных условиях, в результате чего более цикличные смолистые и окисленные нефти образуются из более метановых. Нахождение озокерита в районах залегания практически беспарафиновых нефтей в Западной Туркмении в виде пластовых залежей также дает основание предполагать, что парафиновые нефти, из которых выделился озокерит, в результате метаморфизма превратились в нафтеновые.
Р. Хмельницкий

11537. **О первичном типе нефти в период формирования нефтяной залежи. Радченко О. А., Шешина Л. С.,** Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 3, 614—616

Изучен характер порфиринов в рассеянном органич. в-ве осадочных пород, в которых найдены металлпорфириновые комплексы (V и Ni), аналогичные нефтям и битумам. Установлены приуроченность ванадиевых порфиринов к осерненным объектам и независимость наличия никелевых комплексов от степени осерненности носителя порфиринов. Детально изучен образец ламинаритовой глины из докембрийских отложений, содержащий только никелевые порфирины. Содержание порфиринов по фракциям хлороформного экстракта (в %): 1,33 в маслах, 0,20 в бензольных и 0,38 в спиртобензольных смолах, 0,97 в асфальтенах. Отсутствие порфиринов в асфальтово-смолистой части нефтей и твердых битумов, при наличии во фракциях битумогенов, показывает, что в процессе аккумуляции нефти принимали участие только порфирины масляной части. Асфальтово-смолистые компоненты битумогенов не выносились из нефтематеринской породы при формировании нефтяной залежи или не добирались до залежи, что подкрепляет представление об относительно легком первичном типе нефти.
Р. Хмельницкий

11538. **Битумообразование и формирование нефтяных залежей Апперона в свете биохимических, геохимических, геофизических, литологических и других закономерностей. Потапов И. И.,** Материалы Дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти. Киев, АН УССР, 1956, 139—163
См. РЖХим, 1956, 28799.

11539. **Условия образования нефтяных залежей Венского бассейна. Доленко Г. Н.,** Материалы Дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти. Киев, АН УССР, 1956, 245—253
См. РЖХим, 1956, 50576.

11540. **О групповом составе некоторых нефтей Северо-Восточного Кавказа и новом типе нефти. Богомолов А. М., Андреев П. Ф.,** Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 6, 957—958
Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1955, 37099.
Р. Хмельницкий

11541. **Нефтеобразование и формирование нефтяных залежей в свете существования в продуктивной толще Апперона «висячих» залежей. Потапов И. И.** Материалы Дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти. Киев, АН УССР, 1956, 126—138
См. РЖХим, 1956, 35707.

11542. **Происхождение нефти и ее залежей. Снарский А. Н.** Материалы Дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти. Киев, АН УССР, 1956, 164—176
См. РЖХим, 1956, 22257.

11543. **Современное состояние проблемы происхождения нефти. Кудрявцев Н. А.,** Материалы Дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти. Киев, АН УССР, 1956, 38—93
См. РЖХим, 1956, 22259.

11544. **Содержание и стратиграфия микроэлементов в почвах Чехословацкой республики. Пелишек** (Gehalt und Stratigraphie der Spurenelemente in den Böden der Tschechoslowakischen Republik. Pelìšek J.), За соц. с.-х. науку, 1956, **A5**, № 3, 270—273 (нем.; рез. русс., франц.)

Освещены особенности распределения в почвах Cr, Zn, Ni, Co, Li, Rb, Cs, Ga, Sn, Ba и Sr в связи с составом материнских пород, растительностью и почвообразовательными процессами. Отмечено накопление всех перечисленных микроэлементов в железистом горизонте B подзолистых почв. В черноземных степных, перегнойно-карбонатных, бурых лесных и серых лесных почвах распределение микроэлементов более или менее равномерное. Обогащение в некоторых случаях микроэлементами верхнего гумусового слоя объясняется действием биологич. аккумуляции.
Г. Воробьев

11545. **Почвенный профиль с ненормально высоким содержанием фосфорной кислоты. Намбьяр** (A soil profile containing abnormally high phosphoric acid. Nambiar M. Damodaran), Madras' Agric. J., 1955, **42**, № 9, 384—387 (англ.)

Приведены результаты исследования участка ~81 *га* в Индии, содержащего до глубины 60 *см* ~50% фосфора

в свободной форме. Отсутствие минералов, содержащих P, приводит к выводу, что аномальная конц-ия P является результатом деятельности человека, использовавшего этот участок для похорон и кремаций в древние времена. Р. Хмельницкий

11546. **Газовый обмен в озерных грязях и грязях рисовых полей.** Коямa (Gaseous metabolism in lake muds and paddy soils. Koyama Tadashiro), J. Earth Sci. Nagoya Univ., 1955, 3, № 2, 65—76 (англ.)

Работа по выяснению газового обмена в грязях велась по двум направлениям: 1) исследованием воздушно-сухих образцов грязи, которые смешивали с водой и выдерживали при 35° и нормальном давлении, затем фиксировалось изменение их газовых компонентов; 2) эксперименты проводились под давл. ~450 *ат*. Проделаны хим. анализы образцов и описаны методы экспериментов и аппаратура. В результате исследования получены данные изменения газовых компонентов грязи в зависимости от времени выдержки до 31 дня: 1) содержание O_2 быстро падает; 2) содержание N_2 колеблется около некоторой средней величины; 3) кол-во CH_4, H_2 растет. Содержание CO_2 достигает предельной величины в первые пять дней, затем несколько падает. Предложена, схема, объясняющая изменение газового состава. Схема подтверждена рядом графиков. Исследовано изменение в составе кислотнорастворимого железа, которое со временем переходит в Fe^{2+}. Для грязи озера Кизаки-Ко картина получается аналогичная. Найдено, что CH_4 образуется при 1—50 *ат*, содержание CO_2 растет с давлением, на H_2 и N_2 давление действует неопределенно. В. Потапов

11547. **Водород в болотных и других газах.** Борисов Н. В., Суббота М. И., Морозова С. Н., Ковтуненко М. В., Тр. Всес. н.-и. геол.-развед. нефт. ин-та, 1955, 6, 165—175

Предложен прибор для определения H_2 (точность 0,02%), описано подробно его применение для анализа природных газов. Приводятся данные анализа 11 проб болотного газа, где был обнаружен H_2 описанным прибором. Конц-ия H_2 достигала только 0,3% при содержании тяжелых углеводородов $\leqslant$ 0,03—0,01%. В газах грязевых вулканов H_2 содержалось $\leqslant$0,06%. М. Яншина

11548. **Изотопный состав кислорода природных сульфатов.** Тейс Р. В., Геохимия, 1956, № 3, 28—32

Изучен изотопный обмен кислорода в водн. р-рах сульфатов в нейтр., кислой и щел. средах при различной т-ре. Величина обмена определялась по изменению конц-ии O^{18} в обогащенной воде до и после опыта, по возрастанию конц-ии O^{18} в сульфате после обмена с обогащенной водой и после обмена обогащенного сульфата с обыкновенной водой. Величина ΔO^{18} (в %): для осадочных сульфатов (5 образцов) 1,9—3,3; сульфатов вулканич. происхождения (3 образца) 1,3—4,4; гидротермального барита 2,3. Определены полупериоды обмена, приведены изостеры обмена Na_2SO_4 с водой и $Na_2SO_4 + CO_2$ и изотерма обмена сульфатов Ca и Na с газообразной CO_2 при 775°. Автор считает, что по изотопному составу кислорода выпадающих из морской воды сульфатов нельзя судить об изотопном составе морской воды в момент выделения минерала. Изотопный состав кислорода природных сульфатов приходит в равновесие с кислородом морской воды в течение 4—5 столетий. Гетерог. обмен сульфатов с сухой газообразной углекислотой идет значительно медленнее, чем в р-рах. Р. Хмельницкий

11549. **О содержании никеля, кобальта и меди в глубоководных морских осадочных образованиях.** Хатчинсон, Бенойт, Коттер, Вангерский (On the nickel, cobalt, and copper contents of deep-sea sediments. Hutchinson G. E., Benoit R. J., Cotter W. B., Wangersky P. J.), Proc. Nat. Acad. sci. U. S. A., 1955, 41, № 3, 160—162 (англ.)

Определено содержание Cu, Ni и Co в двух кернах со дна Атлантического (I, II) и в одном керне Тихого океанов (III) (в *мг/кг*): I Cu 0—610, среднее 109; Ni 25—122, среднее 63; Co от <10 до 60, среднее 25; II 17—63, среднее 41; Ni 57—142, среднее 92; Co 14—26, среднее 19; III Cu 218- 447, среднее 320; Ni 114—535, среднее 364; Co 93—310, среднее 194; III Cu 218—447, Ni 214—535, Co 94—310. В III отмечено увеличение кол-ва Ni вниз по разрезу и менее заметное увеличение кол-ва Co и Cu. Р. Хмельницкий

11550. **Распространенность изотопов хлора из различных источников.** Оуэн, Шеффер (The isotope abundances of chlorine from various sources. Owen H. R., Schaeffer O. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 4, 898—899 (англ.)

Анализировалось 10 образцов минералов и горных пород с содержанием Cl от 0,01 (обсидиан) до 60,6% (хлористый натрий). Величины изотопного соотношения Cl^{35}:Cl^{37}, определенные на масс-спектрометре, лежат в пределах ошибки измерения (3,101—3,150). Р. Хмельницкий

11551. **Некоторые данные о содержании йода, фтора и меди в природных водах Полесской низменности.** Остапеня П. В., Каган Ц. А., Гельфер Е. А., Здравоохр. Белоруссии, 1956, № 7, 40—43

В водах четвертичных горизонтов на территории Полесья J меньше, чем в водах тех же горизонтов за его пределами; в более древних горизонтах содержание J и Br увеличивается. В минерализованных водах типа рассолов кол-во J достигает 8,0 *мг/л*. В районе Гомеля в водах меловой толщи содержание J 24,15 *μг/л*, Br 250/4 *μг/л*. По данным анализов 19 проб воды, взятых в августе 1955 г. из р. Припяти и ее притоков в *мг/л*: F до 0,13, Cu 1,0—8,0. Относительно низкая конц-ия F доспускает возможность массового проявления кариеса зубов у людей и животных. Р. Хмельницкий

11552. **О растворимости рудообразующих сульфидов в водных растворах.** Ольшанский Я. И., Рафальский Р. П., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 5, 882—884

На основании двух опытов выкристаллизовывания ковеллина и галенита из водн. р-ров при 300° можно сделать заключение, что растворимость сульфидов в водн. р-рах при повышенных т-рах значительно превышает величины, используемые в настоящее время в геологич. литературе. Р. Хмельницкий

11553. **Гидрохимический режим Цимлянского водохранилища 1952—1953 гг.** Баранов И. В., Изв. Всес. н.-и. ин-та оз. и реч. рыб. х-ва, 1954, 34, 9—60

Проводился годовой цикл исследований Цимлянского водохранилища в 1952—1953 гг. Определяли т-ру, pH, O_2, HCO_3, CO_3, CO_2, SO_4, P, SiO_2, NO_3, NO_2, Ca, Mg, органич. в-ва и прозрачность. Термич. стратификация устанавливается лишь в штилевой период (разница между поверхностными и придонными слоями ~8°). Прозрачность низкая. Содержание O_2 колебалось от 1—26 *мг/л*. Высокая динамичность летнего кислородного режима вызвана сменой суховеев и штилей. Дефицит был лишь эпизодически в некоторых плесах в марте. Окисляемость 4,0—10,0 *мг/л*, органич. в-ва представлены преимущественно автохтонным материалом. Соотношения между pH и компонентами карбонатной системы имеют резкие колебания в связи с изменением интенсивности развития фитопланктона; в период наибольшего развития из р-ра выпадал $CaCO_3$. Биогенные в-ва содержатся в повышенном кол-ве

(в *мг/л*): P 0,05—0,5, нитратный N 0,2—2,5, SiO_2 3,0—12,0. М. Яншина

11554. Промышленное использование холодных глубинных озерных вод. **Ольшевский** (Wykorzystanie przemysłowe zimnych wód z glebin jeziornych. Olszewski Przemysław), Arch. hydrotechn., 1956, **3**, № 1, 67—72 (польск.; рез. русс., англ.)

Отмечается, что у большинства озер летом верхние слои являются более теплыми (20—27°); осенью полная циркуляция воды в озерах выравнивает т-ру, которая понижается до +4°; весной наблюдаем то же явление, как и осенью; зимой подо льдом <+4°. Верхние воды богаты планктоном, более мягкие и слабощелочные; воды глубинные, бедные планктоном, более жесткие и нейтральные. По-видимому, воды нижних слоев более пригодны для использования в холодильной пром-сти почти в течение полугода. Н. Лобанов

11555. Распределение различных форм серы в илах озер, рек и моря. Сугавара, Кояма, Кодзава (Distribution of various forms of sulphur in lake-, river- and sea-muds. Sugawara Ken, Koyama Tadashiro, Kozawa Akiya), J. Earth. sci Nagoya Univ., 1953, **1**, № 1, 17—23 (англ.)

Для изучения метаболизма серы исследовано 67 образцов илов, взятых со дна (на различной глубине) 3 озер и одного пруда с пресной водой, одного озера и 2 рек с солончаковой водой и со дна Токийской бухты (Япония). Хим. путем определены общая S (I), сульфаты (II), сульфиды (III) и свободная S (IV). Сульфиты и тиосульфаты не обнаружены. Кол-во I (на сухое в-во) равно: для ила из пресной воды 0,1—0,2%; для ила из моря 0,2—1,3%, для ила из солончаковой воды 0,5—2,5%. Средние относительные кол-ва (на сухое в-во в %): II 0,04; III 0,83; IV 0,22%; неидентифицированная S (V) 0,73. Пределы колебаний уменьшаются в ряду: II > III > V > IV. Возрастание III связано с уменьшением II и увеличением IV, что подтверждает наличие взаимных превращений этих форм серы в иле. Р. Хмельницкий

11556. Об основных химических компонентах, растворенных в водах, примыкающих к Алеутским островам в северной части Тихого океана. Фукаи, Сиокава (On the main chemical components dissolved in the adjacent waters to the Aleutian Islands in the North Pacific. Fukai Rinnosuke Shiokawa Fumiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 9, 636—640 (англ.)

Приведены данные по содержанию Cl^-, SO_4^{2-}, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+ в водах района Алеутских островов (в Беринговом море и в северной части Тихого океана) и для сравнения в водах района Куросио. В водной толще были выделены слои: поверхностный (10—25 *м*), слой температурного минимума (75—100 *м*) и глубинный (~1000 *м*). Пробы воды для анализов приготовлялись смешением равных объемов вод, взятых на нескольких станциях в каждом исследуемом районе. Определения всех компонентов, кроме Cl^-, проводились весовыми методами. Сумма Na^+ и K^+ определялась в виде хлоридов, а затем K^+ определялся перхлоратным методом. Осредненные результаты анализов выражены в виде отношений главных компонентов к хлору. Отмечено относительное понижение отношений SO_4 : Cl и Na : Cl в пробах слоя температурного минимума как в Беринговом море (SO_4 : Cl = 0,13853; Na : Cl = 0,5544), так и в северной части Тихого океана (соответственно 0,13918 и 0,5512), что по-видимому, связано с явлением замерзания морской воды. Имеется тенденция к повышению конц-ии SO_4 в поверхностных слоях; в Беринговом море SO_4 : Cl = 0,14054, в северной части Тихого океана — соответственно 0,14048. Средние данные, полученные авторами для Алеутского р-на в северной части Тихого океана (SO_4 : Cl = 0,1397; Na : Cl=0,5553; K : Cl=0,0210, Mg : Cl = 0,06632; Ca : Cl = 0,02154), совпадают со средними данными для р-на Куросио (соответственно 0,1399; 0,5561; 0,0213; 0,06627; 0,02128); они также совпадают с данными других исследователей этого района, кроме высокого содержания K. Водн. массы Алеутского района в целом являются частью водн. масс Тихого океана. Незначительные у отдельных компонентов отклонения от нормального содержания отмечены только в некоторых характерных слоях. О. Шишкина

11557. Возникновение зон помутнения в низовьях рек на примере нижней Эльбы. Постма, Калле (Die Entstehung von Trübungszonen im Unterlauf der Flüsse, speziell im Hinblick auf die Verhältnisse in der Unterelbe. Postma H., Kalle K.), Dtsch. hydrogr. Z., 1955, **8**, № 4, 137—144 (нем.)

В нижнем течении рек, подвергающихся приливно-отливному воздействию морей, часто находятся зоны с высокой мутностью воды. Это явление имеет максим. развитие там, где при смешении речной воды с морской происходит повышение минерализации воды. На этом основании до сих пор предполагали, что появление зоны помутнения вызывается прежде всего доказанной лабор. опытами коагуляцией растворенных коллоидов ионами, содержащимися в морской воде; при этом динамич. процессам, происходящим в самом устье, отводилась второстепенная роль. Проведенные исследования многих проб воды (определялась хлорность—Cl ‰, мутность — по коэфф. ослабления света), взятых из различных мест в нижнем течении Эльбы, показали, что движения воды в низовьях рек, особенно в проливной зоне эстуарий, образуют род «ловушки суспендированных в-в». Они «захватывают» эти в-ва из речных вод в зоне смешения, «втягивают» их в постоянную вертикальную циркуляцию, в то время как сама вода беспрепятственно стекает в море. Хим. процесс коагуляции играет только подчиненную роль в образовании зон помутнения. Д. Коднер

11558. Гидрохимический режим Азовского моря в 1951—1953 гг. Виноградова Е. Г., Тр. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1955, **31**, № 1, 62—79

Наиболее резко выраженная температурная стратификация наблюдалась в июле-августе 1951 г. В июле 1952 и 1953 гг. распределение т-ры по вертикали было более равномерным. Соленость в 1952—1953 гг. увеличилась по сравнению с 1951 г.—в зависимости от стока Дона. По кислороду весной наблюдалось пересыщение во всей толще воды до 130%; летом пересыщены верхние слои, у дна — резкое снижение, в августе 1951 г. в придонных слоях O_2 исчез. Окисляемость в нейтр. среде 2—3 *мг/л* O_2·Si весной во время цветения диатомовых 360—600 *мг/м*^{3}, летом увеличивается до 1000 *мг/м*^{3}. P/PO_4 в апреле 1951 г. отсутствовал, кроме восточной части моря (0—2 *мг/м*^{3}) и в Таганрогском зал. (11 *мг/м*^{3}); весной 1952 и 53 гг.—9—12 *мг/м*^{3}; летом фосфаты отмечены по всему морю. P органич. в среднем весной 30 *мг/м*^{3}, летом 45 *мг/м*^{3}. N/NH_4 в среднем весной 90 *мг/м*^{3}, летом 300 *мг/м*^{3}. Нитритов и нитратов весной 1951 и 53 *гг* немного, в 1952 г. их не было; летом их не было. N органич. в среднем весной 670 *мг/м*^{3}, летом 550 *мг/м*^{3}. Уменьшение N и P в июле 1953 г. связано, по-видимому, с зарегулированием р. Дона. В. Коншин

11559. Гидрохимические условия в Азовском море при заморных явлениях. Дацко В. Г., Гидрохим. материалы, 1955, **25**, 28—40

Описан суточный ход O_2 на различных глубинах и в различные сезоны до зарегулирования стока р. Дона. При длительном отсутствии интенсивного ветрового перемешивания водн. масс в летний период в придонных водах возникает дефицит O_2, порождающий заморы.

При этом здесь наблюдается накопление фосфатов за счет разложения органич. в-ва и поступления их из грунта, в то время как в поверхностных слоях кол-во фосфатов уменьшается за счет их потребления фитопланктоном. При заморах в нижних слоях воды, имеющих pH < 8, переход SiO_2 в истинно растворенную форму замедляется, и кремний в остатках фитопланктона накапливается в нижних слоях и на поверхности грунта. При заморах в анаэробных условиях образуются также восстановленные и среди них ядовитые продукты распада (напр. H_2S), которые при последующем сильном ветровом перемешивании быстро распространяются в воде и могут гибельно действовать на рыбу. Можно предполагать, что после зарегулирования стока Дона процессы замора в Азовском море ослабнут.

В. Коншин

11560. **Первичная продукция пролива Тревор и залива Олберни по химическим показателям.** **Валдичук** (Basic productivity of Trevor Channel and Alberni Inlet from chemical measurements. Waldichuk Michael), J. Fish. Res. Board Canada, 1956, **13**, № 1, 7—20 (англ.)

Пробы воды на ряде станций вдоль пролива Тревор и залива Олберни в Британской Колумбии брались по вертикалям от 0 до 91 *м* в течение 7—11 сентября 1954; в них производились определения солености, т-ры, плотности, O_2, фосфатов и pH, распределение которых представлено в виде разрезов. Исходя из допущений: что глубинная вода пролива и залива обновляется один раз в год; что наблюдаемые в сентябре условия представляют состояние воды перед ее обновлением; что наблюдаемые в глубинных слоях дефицит O_2 и увеличение конц-ии фосфатов происходит вследствие разложения организмов, опускающихся из поверхностного слоя после отмирания, и что планктоноядные организмы потребляют $\sim 1/2$ всего кол-ва планктона,— вычислена величина первичной продукции пролива и залива, равная по O_2 56 *г/м²*, по фосфатам 62 *г/м²*. Эти цифры, вероятно, сильно занижены, так как в вычислении не приняты во внимание возможность разложения организмов в поверхностном слое и некоторая смена глубинных вод в течение круглого года.

В. Коншин

11561. **Бугурусланские минеральные воды.** **Любушин А. А.,** Вестн. Чкаловск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1956, вып. 6, 61—66

В Бугурусланском районе глубокими буровыми скважинами выведены из недр земли на поверхность ценные минеральные воды. Изучение и данные хим. анализа показали, что эти минер. воды могут быть разделены на 2 группы: 1) воды сравнительно слабой минерализации (0,5—2,0 *г/л*), гидрокарбонатно-хлоридно-натриево-кальциево-магнезиального типа с большим содержанием H_2S (200—600 *мг/л*), 2) воды с минерализацией 112—245 *г/л*, относящиеся к нефтяным, хлоридно-натриево-кальциевого типа, с значительным содержанием Br до 1,5 *г/л*, а в некоторых случаях и небольшого кол-ва J.

Д. Коднер

11562. **Некоторые данные о химическом составе воды высокогорных рек Северной Киргизии.** **Кадыров В., Абдулхаиров Р.,** Тр. Ин-та вод. х-ва и энерг. АН КиргССР, 1956, вып. 3 (6), 113—117

Приведены результаты исследования хим. состава воды некоторых высокогорных рек Северной Киргизии, проведенные в 1954 г. Реки слабо минерализованы (сумма ионов 75,6—260,7 *мг/л*) и принадлежат к гидрокарбонатно-кальциевому типу. Минерализация воды возрастает вниз по течению, на равнинных участках, за счет сильного испарения, наличия засоленных почв и влияния грунтовых вод: в р. Нарын от верховий на протяжении 874 *км* минерализация увеличивается почти в 4 раза (на 450 *мг/л*).

А. Фихман

11563. **Заметка по поводу явлений, сопутствующих обмену катионов в водоносном горизонте, заключенном в угленосном известняке в Кобриё (север).** **Ватерло** (Remarque sur les phénomènes accompagnant les échanges de bases dans le réseau aquifère captif du calcaire carbonifère à Cobrieux (Nord). Waterlot Gérard), Ann. Soc. géol. Nord., 1955, **75**, № 3, 173—181 (франц.)

Состав воды в водоносном горизонте, заключенном в угленосных известняках в районе Лилль-Рубе-Туркоен, постепенно изменяется от области питания горизонта по пути следования воды, где известняки покрываются толщей водоупорных глин. В области питания (1-я зона) воды являются гидрокарбонатно-кальциевыми с общей минерализацией в среднем 0,5 *г/л*; состав воды в *мг-экв/л*: CO_3^{2-} 5,40; SO_4^{2-} 1,76; Cl^- 0,69; Ca^{2+} 6,44; Mg^{2+} 0,63; Na^+ 0,78. Там, где известняки уходят под слой водоупорных глин (2-я зона протяженностью от 0 до 15 *км*, считая от начала толщи глин), при той же минерализации начинает изменяться катионный состав воды за счет уменьшения Ca^{2+} и увеличения Na^+ и Mg^{2+}. 3-я зона (от 15 до 25 *км*) характеризуется уменьшением щелочных земель и увеличением щелочей вследствие интенсивного обмена катионов. Общая минерализация воды возрастает (0,5—1 *г/л*), отмечается увеличение содержания SO_4^{2-} и Cl^-. Состав воды гидрокарбонатно-сульфатно-натриевый. В 4-й, наиболее удаленной от области питания зоне, эволюция состава воды продолжается: сильно снижаются щелочные земли, возрастает кол-во SO_4^{2-}, Cl^- и Na^+. Общая минерализация от 0,75 и > 1 *г/л* и вода становится мягкой. Состав воды в *мг-экв/л*: CO_3^{2-} 6,00; SO_4^{2-} 4,06; Cl^- 1,91; Ca^{2+} 0,42; Mg^{2+} 0,34; Na^+ 11,21. На этом общем фоне состав воды, вскрытой в Кобриё, на границе между 2-й и 3-й зонами является аномальным, так как характеризуется высоким содержанием SO_4^{2-}. Увеличение SO_4^{2-} в водах, по-видимому, объясняется разложением пиритов, содержащихся в угленосных известняках (в районе Кобриё известняки вероятно обогащены пиритом).

В. Красинцева

11564. **Определение электрического сопротивления растворов, извлеченных из почв. Метод геохимической разведки.** **Итихара-Окадзаки** (Determination of the electric resistivity on solutions leached from soils. One method of the geochemical prospecting. Itihara-Okazaki Yuuko), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1954, G2, Dec., 25—33 (англ.)

Исследовано >600 образцов почв, взятых в районе рудника, где вскрыты отложения пирита, с содержанием Cu. Подстилающими породами исследованных почв служили наносы обломочного материала, частично оруденелого (содержащего сульфиды); образцы взяты с глубины ~ 1 *м*. Навески по 40 *г* смешанного образца (смешивалось по 10 *г* почвы из 4 соседних пунктов) встряхивали с 300 *мл* дистилл. воды дважды в день в течение 3 дней, после чего вытяжки оставляли на ночь, а затем фильтровали. Электрич. сопротивление определяли в фильтрате при помощи мостика Кольрауша и платиновых электродов. Найденные величины сопротивления разделены на 3 группы: <7000, 7000—15 000 *ом см* и $>15\,000$ *ом см*. В тех же вытяжках определяли pH и содержание HCO_3, а из отдельных навесок содержание SO_4 и Cu дитизоновым методом. Полученные результаты показывают, что величины сопротивления особенно низки в тех местах, где существуют оруденелые породы, продукты выветривания которых характеризуются кислой р-цией и повышенным содержанием ионов Cu и SO_4.

Л. Листова

11565. Окраска отложений $CaCO_3$ у горячих источников. Цубота, Китано (温泉に産出する炭酸カルシウム沈積物の色につい坪田博行. 北野康) › 日本化學雜誌 › Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 6, 901—905 (япон.)

Значительные отложения $CaCO_3$ у горячего источника Футамата были систематизированы (30 проб) по системе цветов Харди. Установлено, что, несмотря на разнообразие цветов при рассмотрении простым глазом, отложения $CaCO_3$ имеют почти одинаковую основную длину волны и между цветами существует тесная связь. Цвет отложений $CaCO_3$, не содержащих Fe^{2+}, определяется формой кристаллов и кол-вом окиси или гидроокиси Fe или Mn. Л. Левин

11566. Изучение радиоактивных источников Японии. 2. Новый метод определения актиния X в воде горячих источников. Ёкояма 3. Изотопы радия в воде горячих источников. Ёкояма (放射能泉の研究。第2報. 温泉水中のアクチニウムX の新定量法 。横山祐之) › 日本化學雜誌 › Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, №5,555—558; 558—562 (япон.)

2. Предложен новый метод колич. определения актиния X, основанный на различной скорости образования AcB, AcC, ThB и ThC. Метод позволяет определять небольшие кол-ва Ac, находящегося вместе с большим кол-вом других радиоизотопов. Из 10 *л* воды соосаждают изотопы радия с серноки́слым барием. Осадок растворяют в углекислом натрии и, экстрагируя водой, удаляют ион SO_4^{2-}. После этого остаток обрабатывают разведенной HNO_3 и получают, таким образом, исходный р-р A. Из р-ра удаляют изотопы B, C и затем определяют скорость их вторичного появления. Первыми образуются AcB и AcC. Радиоактивность I_t через время t после отделения B-C-элементов от азотнокислого свинца выражается ф-лой:

$$I_t = K\,(k\,\mathrm{AcC}\,f\,\mathrm{AcC}\,C_{\mathrm{AcX}} + k\,\mathrm{RaC}\,f\,\mathrm{RaC}\,C_{\mathrm{Ra}} + k\,\mathrm{ThC}\,f\,\mathrm{ThC}\,C_{\mathrm{ThX}}),$$

где K — чувствительность RaC по отношению к аппаратуре (электрометру), C_{AcX}, C_{Ra} и C_{ThX} — содержание AcX, Ra и ThX в исходном р-ре A; k AcC, k RaC, k ThC — относительная чувствительность элементов по отношению к аппаратуре; f AcC, f RaC, f ThC — изменения радиоактивности элементов во времени. С помощью данного метода успешно проведено определение Ac и AcX в смоляной обманке. ($C_{\mathrm{Ac}} = 5{,}7\cdot10^{-10}$ *кюри*, $C_{\mathrm{AcX}} = 5{,}4\cdot10^{-10}$ *кюри*). Определено также содержание AcX в горячем источнике Арима ($0{,}10\cdot10^{-10}$ *кюри / л*).

3. С помощью описанных методов определено содержание изотопов радия в 5 горячих и 1 холодном источниках Японии с наибольшей радиоактивностью в *кюри/л*: Масутоми с наибольшим кол-вом Rn $27000\cdot10^{-10}$, Икэда (холодный источник) $8500\cdot10^{-10}$, Мисаса (т-ра 61°), $900\cdot10^{-10}$, Арима $170\pm7\cdot10^{-12}$ *г/л*. Установлены постоянные отношения: ThX : Ra = 4, MsThI : : Ra=3. В японских радиоактивных источниках элементы системы тория превосходят по своей радиоактивности элементы системы радия. У источников Масутоми и Икэда величина ThX : Ra и MsThI : Ra увеличивается при увеличении содержания ThX или MsTh по ф-ле: ThX (или MsThI) : Ra = 0,2 $\mathrm{ThX}^{2/3}$ ($\mathrm{MsThI}^{2/3}$) Отношение ThX : MsTh во всех источниках постоянное, что указывает на тесную связь между этими двумя элементами. Между т-рой источника и содержанием в нем радиоактивных элементов особой связи не отмечено. Только в соседних источниках, принадлежащих к одной и той же группе, величины ThX : Ra, MsThI : : Ra увеличиваются с повышением т-ры источника. В источнике Арима существует зависимость между содержанием Cl^- и радия с его изотопами. В реке, вытекающей из источника Тамагава, Ra и другие элементы осаждаются в виде радиоактивного минерала хокутолита (разновидность барита с Pb и Ra). При этом отношение AcX : Ra в 4-х источниках (0,05—0,08) больше, чем в минерале (0,045). Часть I см. РЖХим, 1957, 4204. Л. Левин

11567. Геохимические изыскания в районе горы Норикура (II). Химический состав воды альпийских и субальпийских озер. Тории, Ямагата, Сима (乗鞍岳を中心とする地球化學的研究. 第2報. 高山湖の水質について. 鳥居鉄也 › 山縣登, 島誠), 陸水學雜誌, Рикусуйгаку дзасси, Japan. J. Limnol., 1955, 17, № 1, 18—22 (япон.; рез. англ.)

Вода горных озер, расположенных в скалистом, не покрытом растительностью районе горы Норикура (~2700—2800 *м* над уровнем моря), имеет хим. состав, подобный составу атмосферных осадков и воды водоемов, расположенных на Озегарской местности, покрытой вереском. Сухой остаток этой воды составляет ~10 *мг/л*, содержание кремния в растворенном состоянии <0,3 *мг/л*. Влияние выветривания на состав воды не выяснено. Анализы воды озера Онииуке, расположенного в лесном районе на высоте 2400 *м* над уровнем моря, показывает, что влияние выветривания значительно. Содержание растворимого кремния возрастает до 3,9 *мг/л*, а сухой остаток и SO_4^{2-} увеличивается в 3—4 раза; отношение K : Na уменьшилось, в то время как отношение Ca : Mg возросло. По своему составу эта вода близка к составу воды реки исследованного района. А. Фихман

См. также: Изотопы 11099, 11100. Структура, состав и св-ва глинистых минералов 10915, 11005. Состав и св-ва руд, глин, и воды 12323, 12504, 12618, 12718—12720. Распр. элементов в природн. объектах 12345, 12733. Др. вопр. 12333, 12349, 12519, 11079

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

11568. Конформация и реакционная способность структур. Бартон (Conformation et réactivité des structures. Barton D. H. R.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 7, 973—979 (франц.)

Доклад на международном конгрессе в Париже. Обзор за 1950—1956 гг. Библ. 22 назв.

М. Бурмистрова

11569. Трифенилфосфонийциклопентадиенилид. Рамирес, Леви (Triphenylphosphoniumcyclopentadienylide. Ramirez Fausto, Levy Stephen), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 488—489 (англ.)

Действием 2 молярных эквивалентов трифенилфосфина на дибромциклопентадиен синтезирован циклопентадиенилид трифенилфосфония (I) с ароматич. системой циклопентадиенилия, в которой отрицательный заряд распределен на всех атомах пятичленного цикла. I имеет т. пл. 229—231° (из толуола), образует пикрат с т. пл. 142—144° (из бзл.), легко растворяется в разб.

минер. к-тах, из которых высаживается щелочами. Р-р **I** в разб. HBr поглощает 2 мольэквивалента H (Pt-катализатор), образуя бромистый трифенилциклопентил фосфоний (**II**), т. пл. 261—263° (из воды). Сняты УФ-спектры **I** и **II**.

$[C_5H_9-\overset{+}{P}(C_6H_5)_3]\,I^-$

З. Парнес

11570. О реакции водородного обмена циклопентадиена. Курсанов Д. Н., Парнес З. Н., Докл. АН СССР, 1956, **109,** № 2, 315—318

Все 6 атомов H циклопентадиена (**I**) в мягких условиях (20 час., 20°, р-ритель — диоксан), в присутствии N, N′-диметил-α-пиридонимина вступают в р-цию водородного обмена (РВО) с D_2O. В этих условиях сильван и циклогептатриен не вступают в РВО. Пиррол обменивает лишь атом H, связанный с N. Легкость РВО в случае **I** объясняется стабильностью аниона циклопентадиенила, имеющего ароматич. характер, и делокализацией отрицательного заряда в анионе. При многократном установлении кислотно-основного равновесия делокализация отрицательного заряда приводит к полному обмену атомов H (см. схему). В нейтр. и кислой среде РВО **I** не имеет места. Ферроцен не вступает в РВО с D_2O, это показывает, что связь между Fe и циклопентадиенильным остатком следует рассматривать как ковалентную.

$$I + \ddot{B} \rightarrow C_5H_5^- + B^+H; \quad B^+H + D_2O \rightleftharpoons B^+D + DHO; \quad C_5H_5^- + B^+D \rightarrow C_5H_5D + \ddot{B}$$

З. Парнес

11571. Озонирование и озонолиз ароматических и гетероциклических соединений в определении тонкого строения их молекул. Часть I. Сопряженные углеводороды. Часть II. Озонолиз гетероциклических систем. Вибо (L'ozonation et l'ozonolyse des composés aromatiques et hétérocycliques dans la détermination de la structure fine des molécules. 1re partie. Hydrocarbures conjugués. 2e partie. L'ozonolyse de systémes hétérocycliques. Wibaut J. P.), J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53,** № 1, 111—118; **54,** № 2, 143—153 (франц.)

Часть I. Сводная статья, содержащая результаты изучения автором с сотрудниками р-ции озонирования ряда ароматич. соединений и циклооктатетраена. Библ. 29 назв.

М. Гамбарян

Часть II. Изучен озонолиз некоторых гетероциклов и их замещ. Озонирование проведено в р-рах $CHCl_3$ и C_5H_{12} при т-рах от —20 до —60°. Озонидов выделить не удалось, но найдены следующие продукты их гидролиза (перечисляются названия в-ва, образовавшего озонид, продуктов гидролиза): из пиридина — глиоксаль (**I**), $HCONH_2$, NH_3, HCOOH; из 3,4-диметилпиридина — **I**, метилглиоксаль (**II**), диметилглиоксаль (**III**), $HCONH_2$ (2,3-диметил- и 2,3,4-триметилпиридин дают аналогичные результаты); из хинолина — **I**, пиридиндиальдегид (**IV**); из 6,7-диметилхинолина — **III**, **IV**; из 5,8-диметилхинолина — **I**, диацетилпиридин; из 2,6-диметил-γ-пирона — диальдегид мезоксалевой к-ты, глиоксалевая к-та, **II**, CH_3COOH (в опытах с γ-пироном, 2,3,6-триметил- и тетраметилпироном результаты аналогичны); из пиррола — **I**, HCOOH, NH_3; из N-фенилпиррола — **I**, анилин; из 1-фенил-2,5-диметилпиррола — **I**, ацетанилид; из 2,4—диметилпиррола — **II**, HCOOH, CH_3COOH, NH_3; из 2,5-диметилпиррола — **I**, **II**, CH_3COOH, NH_3; из 2,3-диметилпиррола — **I**, **II**, **III**; из фурана — **I**; из 2-метилфурана — **I**, **II**; из 2,5-диметилфурана — **I**, **II**, HCOOH, CH_3COOH; из 2,3-диметилфурана — **I**, **II**, **III**, HCOOH, CH_3COOH. На основании эксперим. материалов и анализа литературных данных обсуждаются структуры реагировавших в-в с позиций теории резонанса.

А. Курсанова

11572. α-Замещенные β-дикетоны. Стереоизомерные енолы α-фенацилдибензоилметана. Реакция присоединения-енолизации ненасыщенных трикетонов. Луц, Дянь Цзи-ган (α-Substituted β-diketones. Stereoisomeric enols of α-phenacyldibenzoylmethane. Addition-enolization of unsaturated triketones. Lutz Robert E., Dien Chi-Kang), J. Organ. Chem., 1956, **21,** № 5, 551—560 (англ.)

По изменению УФ-спектра р-ра 1,1,2-трибензоилэтана (**I**) в абс. спирте при подщелачивании и обратном подкислении было установлено существование енола фенацилдибензоилметана, который затем был получен в двух стереоизомерных формах: *цис*-(**IIа**) и *транс*-енол (**IIб**). **IIа** получен енолизацией **I** р-ром KOH в CH_3OH, переводом в Cu-соль (**IIIа**), имеющую строение внутримолекулярного комплекса, и выделением из **IIIа** при подкислении. В спирт. р-ре при нагревании или подкислении **IIа** переходит в **I**. **IIб** получен сопряженным восстановлением трибензоилэтилена (**IV**) и выделен в виде Cu-соли (**IIIб**), имеющей строение комплекса с 4 молекулами енола. Попытка получить **IIб** в кристаллич. виде была безуспешна; осторожный гидролиз **IIIб** разб. HCl дал нестойкое масло. Эфирный р-р, содержащий **IIб**, при стоянии медленно изменяется, переходя в смесь **IIа** и **I**. Большая легкость образования фуранового цикла при р-ции Br-производного **IIб** объясняется благоприятным пространственным расположением фенацилгруппы. Исследование УФ-спектров ряда производных **I** показало, что **IV** способен легко и обратимо присоединять ион $C_2H_5O^-$ с образованием иона *транс*-енола $C_6H_5COCH(OC_2H_5)C(COC_6H_5)=$ $=C(C_6H_5)O^-$. Свободный енол, получаемый при подкислении, нестоек, медленно отщепляет спирт и переходит в трибензоилэтилен и этокситрибензоилэтилен. Аналогично имеет место обратимое присоединение спирта к *транс*-дибензоилэтилену (**V**), катализируемое основаниями. **IIа** получен растворением 0,18 *г* **IIIа** в смеси 30 *мл* эфира и 20 *мл* 5%-ного водн. HCl, выход 37%, бледно-желтые кристаллы, т. пл. 85—87° (из эф.-лигр.). При бромировании **IIа** (0,45 *г* в 150 *мл* CH_3OH) р-ром Br_2 в CH_3OH расходуется 1 *экв* Br_2, выход 1-бром-1,1,2-трибензоилэтана 80%. Для синтеза **IIIа** 0,25 *г* KOH в 10 *мл* CH_3OH добавляют к р-ру 0,25 *г* **I** в 30 *мл* CH_3OH. Реакционную смесь выливают в ледяную воду, подкисляют 3 *мл* CH_3COOH и немедленно экстрагируют эфиром. При встряхивании эфирного слоя с 10 *мл* насыщ. водн. р-ра $(CH_3COO)_2Cu$ выпадает темно-зеленая **IIIа**, выход 70%, т. пл. 205—206° (из хлф.-эф., 1 : 2). **IIIб** получена следующим путем: 2 *г* Zn-пыли медленно добавляют при 0° к р-ру 0,8 *г* **IV** в смеси 30 *мл* CH_3COOH, 30 *мл* эфира и 3 *мл* воды. Через 10 мин. реакционную смесь фильтруют, разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают и встряхивают с насыщ. водн. р-ром $(CH_3COO)_2Cu$. Выход **IIIб** 39%, т. пл. 189—190° (из хлф.-эф.). Попытки выделить енол в кристаллич. виде дали смесь **IIа** и **I**. Из реакционной смеси 0,2 *г* **IIIб**, 20 *мл* $CHCl_3$ и 0,34 *г* 20% HBr в CH_3COOH после 6 час. стояния выделен **I** с выходом 82%. 2-метокси-1,1,2-трибензоилэтилен был получен из 2-хлораналога (1,1 *г*) обработкой эквивалентным кол-вом CH_3ONa в абс. CH_3OH при ~20° (2 часа), выход 67%, т. пл. 106—107° (из CH_3OH). Енол фенилдибензоилметана синтезирован по ранее описанному методу (Hauser C. R. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69,** 2649) кипячением (2 часа) смеси фенолбензоата, дезоксибензоина и $NaNH_2$ (молярные отношения 1 : 1 : 2), выход 9%, т. пл. 156—158° (из эф.); Cu-соль, т. пл. 282—284°. Соответствующая кетоформа получена кипячением (3 часа) подкисленного р-ра енола в спирте, т. пл. 148,5—149°. Для синтеза метокси-1,2-дибензоилэтана (**VI**) р-р 1,5 *г* **V** в 500 *мл* CH_3OH и 20 *мл* 0,2%

KOH в CH_3OH после стояния при ~20° 16 час. разбавляют водой и экстрагируют C_6H_6, выход VI 82%, т. пл. 48—49° (из CH_3OH). Г. Балуева

11573. Реакции 1-амино-3-фенилпропана-1-C^{14} и 1-амино-3-(*п*-метоксифенил)-пропана-1-C^{14} с азотистой кислотой. Форт, Робертс (The reactions of 3-phenyl-1-propylamine-1-^{14}C and 3-(*p*-methoxyphenyl)-1-propylamine-1-^{14}C with nitrous acid. Fort Arthur W., Roberts John D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 584—590 (англ.)

Тенденция 3-арил-1-пропилкатионов $ArCH_2CH_2\overset{+}{C}H_2$ (I) образовывать мостиковые карбониевые ионы (II) и (III) изучена в связи с исследованиями, направленными к выяснению факторов, определяющих степень перегруппировки в р-циях, протекающих с участием ионов карбония (см., например, РЖХим, 1955, 42864). Для

а) $Ar\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}H_2OH \xrightarrow[\text{98\%-ная } CH_3COOH]{CrO_3} Ar\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}OOH$

$Ar\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}OOH \xrightarrow{KMnO_4} Ar\overset{3}{C}OOH$ (неакт.)

$Ar\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}OOH \xrightarrow{CH_2N_2} Ar\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}OOCH_3 \xrightarrow{C_6H_5MgBr} Ar\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}OH(C_6H_5)_2$

$\xrightarrow{H_2SO_4} Ar\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H_2{=}\overset{1}{C}H_2 \xrightarrow[HCOOH]{\text{30\%-ная } H_2O_2} Ar\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H_2(OH)\overset{1}{C}HOH(C_6H_5)_2 \longrightarrow$

$\xrightarrow[K_2CO_3]{Pb(CH_3COO)_4} (C_6H_5)_2\overset{1}{C}O$ (100% активности) $+ Ar\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}HO$ (неакт.)

б) $Ar\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H(OH)\overset{1}{C}H_3 \xrightarrow[\text{80\%-ная } CH_3COOH]{CrO_3} Ar\overset{3}{C}HO$ (неакт.) $+ Ar\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}O\overset{1}{C}H_3 \longrightarrow$

$\xrightarrow{o\text{-}C_6H_4(NH_2)_2} o\text{-}C_6H_4\langle{}^{N=}_{NH}\rangle\overset{2}{C}\overset{1}{C}H_3 \longrightarrow o\text{-}C_6H_4\langle{}^{N=}_{NH}\rangle\overset{2}{C}H$ (неакт.)

в) $Ar\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H{=}\overset{1}{C}H_2 \longrightarrow Ar\overset{3}{C}OOH$ (неакт.)

$\xrightarrow{HCOOH,\ \text{30\%-ная } H_2O_2} C_6H_5\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H(OH)\overset{1}{C}H_2OH \xrightarrow[K_2CO_3]{Pb(CH_3COO)_4} H\overset{1}{C}HO + Ar\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}HO$ (неакт.)

наблюдения за перегруппировками углеродного скелета был применен метод меченых атомов (C^{14}), а для получения карбониевых ионов использована р-ция первичных аминов с HNO_2. При взаимодействии с HNO_2 продуктами р-ции были: для 1-амино-3-фенилпропана-1-C^{14} (IV) (в скобках указан выход) — гидрокоричный спирт (30%), бензилметилкарбинол (19%), аллилбензол (12%), для 1-амино-3-(*п*-метоксифенил)-пропана-1-C^{14} (V) — *п*-метоксигидрокоричный спирт (27%), *п*-метоксибензилметилкарбинол (18%), *п*-метоксиаллилбензол (13%), а также в обоих случаях были обнаружены небольшие кол-ва органич. нитритов и нитросоединений и большие кол-ва высококипящих соединений, вероятно, нитрозопроизводных вторичных аминов и непрореагировавшие исходные амины (9% и 7,5% соответственно). Отсутствие изомерных фенилпропанолов и фенилпропенов доказано по ИК-спектрам. Спирты и пропены для определения в них местоположения C^{14} были подвергнуты окислительному расщеплению по схемам *а*, *б* и *в* для IV ($Ar = C_6H_5$) и для V ($Ar = п\text{-}CH_3OC_6H_4$). Оказалось, что при взаимодействии IV и V с HNO_2 перегруппировок углеродного скелета практически не наблюдается, т. е. вся активность остается у $C_{(1)}$. Эти данные показывают, что II и III не образуются в ходе рассматриваемых р-ций. Несимметричные мостиковые ионы (VI) и (VII) также не являются важными промежуточными соединениями, так как, хотя они и дают первичные спирты без перегруппировки C^{14} в скелете, но они должны были бы обнаруживаться по повышенным скоростям в р-циях сольволиза 3-арил-1-пропилпроизводных (Winstein S. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2700), что в действительности не наблюдается. Если бы промежуточным соединением являлся катион $ArCH_2\overset{+}{C}HCH_3$ (VIII), то существенное значение должен был бы иметь несимметричный ион (IX), так как известно, что IX оказывается важным промежуточным соединением при сольволизе 1-арил-2-пропилпроизводных. Образование IX возможно не только из VIII, но и из этиленпротониевого иона (X), однако полученные в этом случае вторичные карбинолы претерпели бы изотопную перегруппировку. Другая возможная интерпретация полученных результатов состоит в том, что диазониевый катион $ArCH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}_2$ (XI), теряя N_2, дает I, который или теряет протон, образуя олефин, или реагирует с р-рителем, давая неперегруппированный продукт, или пере-

Ar; H_2C---CH_2; CH_2 — III
CH_2Ar; H_2C—CH_2 — VI
H_2C=CH_2; CH_2Ar — II
Ar; H_2C CH_2; CH_2 — VII
Ar; H_2C—$CHCH_3$ — IX
H; $ArCH_2CH$---CH_2 — X

ходит в X. Благодаря своей асимметрии X с H_2O будет давать только вторичные спирты, но он может и терять мостиковый протон, образуя олефин, и переходить в несимметричный ион IX. Либо I и X, либо I и IX в отдельности могут объяснить все наблюдаемые продукты и отсутствие 1-арилпропанолов-1 и 1-арилпропенов. Образование первичных спиртов взаимодействием XI с водой по S_N2 механизму маловероятно, так как спирты получаются и из мостиковых первичных аминов с HNO_2, для которых механизм S_N2 невозможен. Р-ция IV и V с HNO_2 проводилась при 55° прибавлением $NaNO_2$ к р-ру амина в 1 *М* водн. $HClO_4$. IV получен взаимодействием 2-фенилэтилбромида с $NaC^{14}N$; полученный β-фенилпропионитрил-1-C^{14}, т. кип. 129—130,5° / 16,5 *мм*, был восстановлен $LiAlH_4$ до амина, выход 91%, т. кип. 100,5—101,5° / 13,5 *мм*. V приготовлен взаимодействием 2-(*п*-метоксифенил)-этил-*п*-толуолсульфоната с $NaC^{14}N$; полученный β-(*п*-метоксифенил)-пропионитрил, т. кип. 129—133° / 2,8 *мм*, восстановили $LiAlH_4$ до амина, т. кип. 110—111°/2,5 *мм*. Синтезированы также неактивные и активные конечные в-ва: спирты и пропены. Неактивные конечные продукты добавляли при диазотировании как носители. В. Титов

11574. О реакциях водородного обмена 1-метилциклогексанола-1 с фосфорной кислотой. Сеткина В. Н., Курсанов Д. Н., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 3, 552—554

Изучена р-ция водородного обмена (РВО) 1-метилциклогексанола-1 (I) с D_3PO_4 I вступает в РВО при —5—0°. Содержание D в I после опыта определялось по избыточной плотности воды сожжения как I, так и метилциклогексенов, полученных дегидратацией I йодом. При РВО 1-метилциклогексена-1 (II) в тех же условиях II не гидратируется в I и обмен II значительно ниже обмена I, следовательно, РВО I не идет через промежуточное образование циклоолефина. На основании этих данных, а также данных криоскопич. и спектральных исследований р-ров третичных спиртов в H_2SO_4 сделан вывод, что I с D_3PO_4 образует ион карбония, который вступает в РВО. З. Парнес

11575. Механизм замещения при насыщенном углеродном атоме. Часть XLIX. Анализ пространственных и полярных влияний и алкильных групп в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения, со специальным рассмотрением реакций обмена галоидов. Мар, Фауден, Хьюз, Инголд, Макки (Mechanism of substitution at a saturated carbon atom. Part XLIX. Analysis of steric and polar effects of alkyl groups in bimolecular nucleophilic substitution, with special reference to halogen exchanges. Mare P. B. D. de la, Fowden L., Hughes E. D.,

Ingold C. K., Mackie J. D. H.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3200—3236 (англ.)

На основании накопленных за последние годы эксперим. данных по кинетике р-ций бимолекулярного нуклеофильного замещения критически пересмотрены выводы, сделанные ранее (Dostrovsky и др. J. Chem. Soc., 1946, 173), о величине пространственных и полярных эффектов. Указав на ряд принятых ранее упрощенных допущений, явившихся источником ошибок, авторы дают новую модель переходного состояния и существенно видоизменяют метод вычисления энергии и энтропии р-ции $X^- + RX \rightarrow XR + X^-(X = Br)$, распространив его также на случай X = Cl, J. Рассматривается влияние алкильных групп как на энергию активации (энергетич. эффект), так и на величину предэкспонента (энтропийный эффект). Пространственный энергетич. эффект алкилгрупп всегда действует в сторону замедления р-ций бимолекулярного электрофильного замещения, но, вопреки ранее высказанным утверждениям, он лишь в слабой степени зависит от размеров атома галоида; в основном он определяется структурой алкильных групп. Полярные энергетич. эффекты также действуют замедляюще, но проявляются они почти исключительно только при α-замещении. Зависящие от структуры энтропийные эффекты могут быть трех типов: эффект массы, пространственный и полярный; эти эффекты связаны соответственно с характером и распределением массы, группировок и заряда. Эффект массы, который появляется при наличии массивных, но занимающих мало места неполярных частиц (напр., прибавление нейтрона при изотопном замещении), в общем действует замедляюще, но накопление новых частиц вблизи реакционного центра будет ослаблять этот эффект и может даже обратить его. Пространственный энтропийный эффект может действовать либо ускоряющим, либо, замедляющим образом; полярным энтропийным эффектом алкилгрупп можно пренебречь. Вычисленные на основании выведенных теоретич. предпосылок энергии активации и значения предэкспонента вполне удовлетворительно согласуются с эксперим. значениями за исключением соединений с неопентильными группами. Предложенный метод расчета может быть применен и к ряду других р-ций бимолекулярного нуклеофильного замещения. Часть XLVIII см. РЖХим, 1956, 68213. Г. Балуева

11576. Пространственные влияния в реакциях отщепления. VI. Влияние объема алкильной группы на направление бимолекулярного отщепления. Браун, Моритани, Накагава. VII. Влияние объема алкоксильных групп оснований на направление бимолекулярного отщепления. Браун, Моритани, Окамото. VIII. Влияние объема пиридиновых оснований на направление реакции отщепления. Браун, Накагава. IX. Влияние объема отщепляющейся группы на направление бимолекулярного отщепления в производных 2-пентила. Браун, Уилер. X. Пространственное напряжение, как фактор, контролирующий направление бимолекулярного отщепления. Правило Гофмана, как проявление пространственного напряжения. Браун, Моритани (Steric effect in elimination reactions. VI. The effect of the steric requirements of the alkyl group on the direction of bimolecular elimination. **Brown Herbert C., Moritani Ichiro, Nakagawa M.** VII. The effect of the steric requirements of alkoxide bases on the direction of bimolecular elimination. **Brown Herbert C., Moritani Ichiro, Okamoto Y.** VIII. The effect of the steric requirements of pyridine bases on the direction of the elimination reaction. **Brown Herbert C., Nakagawa M.** IX. The effect of the steric requirements of the leaving group on the direction of bimolecular elimination in 2-pentyl direvatives. **Brown Herbert C., Wheeler Owen H.** X. Steric strains as a factor in controlling the direction of bimolecular eliminations. The Hofman rule as a manifestation of steric strain. **Brown Herbert C., Moritani J.**), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2190—2193; 2193—2197; 2197—2199; 2199—2202; 2203—2210 (англ.)

Сообщение VI. Изучено влияние пространственного фактора на направление отщепления в бимолекулярных р-циях. При отщеплении HBr от ряда третичных бромидов $RCH_2CBr(CH_3)_2$ (I R = CH_3; II R = C_2H_5, III R = *изо*-C_3H_7; IV R=*трет*-C_4H_9), идущем под действием пиридина (V) или C_2H_5OK, с увеличением разветвленности группы R соотношение кол-в 1-алкена и 2-алкена, образующихся из I—IV под действием V или C_2H_5OK, равномерно увеличивается и при р-ции с V, для I, II, III и IV соответственно равно 0,33; 0,47; 0,81; 2,3, а при р-ции с C_2H_5OK соответственно равно 0,43; 1,00; 1,17; 6,14. Авторы объясняют это, исходя из того, что переходный комплекс в бимолекулярных р-циях, приводящих к образованию 1- или 2-алкенов (схемы *А* и *Б*, соответственно, где B — основание), должен иметь плоское строение. Увеличение объема группы R должно препятствовать протеканию р-ции по схеме *Б* и, следовательно, способствовать протеканию р-ции по схеме *А*, что приводит к увеличению соотношения кол-ва 1- и 2-алкенов. Увеличение объема группы X или объема атакующего основания должно, по мнению авторов, привести к аналогичным результатам. Анализ полученной смеси 1- и 2-алкенов проводился рефрактометрически. Сходимость с результатами анализа по ИК-спектрам ±3%.

Сообщение VII. Изучено влияние объема алкоксильных групп оснований на направление бимолекулярного отщепления HBr от некоторых вторичных и третичных бромидов (при 70±10°). Показано, напр., что $C_2H_5C(CH_3)_2Br$ при обработке C_2H_5OK, $(CH_3)_3COK$, $C_2H_5C(CH_3)_2OK$ и $(C_2H_5)_3COK$ в р-ре соответствующих спиртов образует 1- и 2-алкены в соотношении, равном 30, 72, 78 и 89 соответственно. Аналогичное повышение выхода 1-алкена с увеличением объема алкоксильной группы основания наблюдалось также для 2-бромбутана, 2-бромпентана, 2,3-диметил-2-бромбутана (VI) и 2,4,4-триметил-2-бромпентана (VII). Определение константы скорости бимолекулярной р-ции $(CH_3)_3COK$ с различными алкилбромидами показало, что увеличение выхода 1-алкена обусловлено в основном уменьшением скорости удаления водорода из пространственно затрудненного положения 3. Это обеспечивает возможность перехода от зайцевского типа отщепления к гофманскому при увеличении объема атакующего основания.

Сообщение VIII. Изучено влияние объема атакующего пиридинового основания [V, 2-пиколин (VIII), 2,6-лутидин (IX)] на направление отщепления HBr от некоторых третичных алкилбромидов (при 70—130°). При действии V, VIII или IX на $C_2H_5C(CH_3)_2Br$ получается 1-алкен с выходом 25, 30 и 45% соответственно. Аналогично увеличивается соотношение кол-в 1- и 2-алкенов при действии V, VIII или IX на VI, 2-метил-2-бромпентан, 2,4-диметил-2-бромпентан и VII. Таким образом, переход от зайцевского типа отщепления к гофманскому достигается при увеличении объема как алкоксильных, так и пиридиновых оснований.

Сообщение IX. Изучено влияние объема отщепляю-

щейся группы на направление бимолекулярного отщепления HX, идущее под действием C_2H_5OK, у производных $CH_3CHXCH_2CH_2CH_3$ (**X — XV**), где **X** X = Br; **XI** X = J, **XII** X = $OSO_2C_6H_4CH_3$, **XIII** X = $S^+(CH_3)_2$; **XIV** X = SO_2CH_3. **XV** X = $N^+(CH_3)_3$). При переходе от **X** к **XV** выход пентена-1 (**XVI**) оказывается равным 31, 30, 48, 87, 89 и 98% соответственно. Авторы считают, что увеличение выхода **XVI** объясняется не полярными свойствами отщепляющейся группы X, а ее объемом и что свойство ониевых соединений подвергаться расщеплению гофманского типа, т. е. с образованием наименее разветвленного олефина, связано не с положительным зарядом ониевой группы, а с объемом этой группы.

Сообщение X. Как показано в предыдущих статьях (см. выше) направление бимолекулярного отщепления зависит, с одной стороны, от стабилизации образующегося олефина в результате гиперконьюгации и, с другой стороны, от пространственного напряжения в переходном состоянии. Это напряжение в переходном состоянии может быть увеличено или 1) при увеличении объема алкильных групп, находящихся по соседству с возникающей двойной связью; 2) при увеличении объема атакующего основания или 3) при увеличении объема отщепляющейся группы. Так как это напряжение играет бо́льшую роль в переходном состоянии, приводящем к наиболее разветвленному из двух возможных олефинов (правило Зайцева), чем в переходном состоянии, приводящем к наименее разветвленному олефину (правило Гофмана), то, влияя на пространственное напряжение любым из трех перечисленных способов (или любой комбинацией этих способов), можно изменить направление отщепления от зайцевского к гофманскому типу. На большом кол-ве примеров показана общность этой концепции. Изучено отщепление HX, идущее под действием различных оснований от следующих соединений: *трет*-амилтриметиламмониййодид, (2,4,4-триметил-2-пентил)-триметиламмоний йодид, *трет*-амилхлорид, 2,4,4-триметил-2-хлорпентан, 2-бутилтозилат, 2-пентилтозилат, *трет*-амилтозилат, 2,3-диметил-2-бутилтозилат, 2,4,4-триметил-4-бутилтозилат. Последние три соединения не были взяты в чистом виде, а получались в качестве промежуточных продуктов в р-ции. Результаты опытов подтверждают представление о том, что правило Гофмана есть проявление пространственного влияния в переходном состоянии. По мнению авторов, нет необходимости приписывать формальному заряду ониевой группы сколько-нибудь значительное влияние на отщепление гофманского типа. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 61385.

Р. Кудрявцев

11577. **Влияние полярных водородных атомов и заместителей в циклогексане. Капон, Клодон, Корнюбер, Лемуан** (L'effet des atomes d'hydrogène cyclohexaniques axiaux ainsi que des substitutions axiales. Capon Daniel, Claudon Marie-Madeleine, Cornubert Raymond, Lemoine Hubert), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 22, 2609—2612 (франц.)

Проведено исследование скоростей омыления кислых фталатов (КФ) циклогексанолов с CH_3-группами в 3- и 5-положениях. Цель работы — подтвердить на примере более объемистых заместителей (для CH_3-группы радиус Ван-дер-Ваальса 2,04 А) влияние групп, стоящих в *П*-3- и *П*-5-положениях на скорость омыления. Ранее (см. РЖХим, 1956, 39421) это влияние исследовалось для H-атомов (радиус Ван-дер-Ваальса 1,25А). Так, для КФ 3(*Э*), 3(*П*), 5(*Э*)-триметилциклогексанола-1 (*Э*) (КФ $I_Э$) $k_{70°}$ найдена равной 6,28, а для КФ $I_П$ — 0,97; отношение констант (ОК) 6,5. КФ 3-метилциклогексанола-1 (*Э*) (КФ $II_Э$) имеет $k_{70°}$ 8,0, а КФ $II_П$ — 3,25; ОК 2,45. КФ 3(*Э*), 5(*Э*)-диметилциклогексанола-1 (*Э*) (КФ $III_Э$) — $k_{70°}$ 7,12, а КФ $III_П$ — $k_{70°}$ 1,64; ОК 4,3. Из этих данных следует, что падение величины $k_{70°}$ от КФ II к КФ I зависит не только от 3(*П*)-CH_3-группы, но и от двух *Э*-CH_3-групп (данные для КФ III). Однако данные предыдущего сообщения (см. ссылку выше) показывают, что одна 3(*Э*)-CH_3-группа не влияет на скорость омыления. Из очень низкого значения $k_{70°}$ для КФ $I_П$ и самого высокого ОК авторы делают вывод, о значительном влиянии группы, находящейся в 3(*П*)-положении. Все циклогексанолы с *Э*-OH синтезированы восстановлением соответствующих циклогексанонов натрием, а спирты с *П*-OH — восстановлением с помощью Pt. Используя вышеприведенные результаты, приписываем левые структуры четырем *н*-ментолам (**IVа—г**) синтезированным ранее восстановлением *цис*- и *транс*-ментонов (*цис*-**V**, *транс*-**V**): из *транс*-**V** восстановлением натрием получен **IVа** (КФ **IVа** $k_{70°}$ 0,84), а восстановлением Pt — **IVб** (КФ **IVб** $k_{70°}$ 0,13); из *цис*-**V** восстановлением Pt получен **IVв** (КФ **IVв** $k_{70°}$ 1,51), а восстановлением Al-изопропилатом — **IV г** (КФ **IV г** $k_{70°}$ 0,89). **IVа** и **IVб** приписаны структуры с двумя *Э*-алкильными группами и *Э*- и *П*-OH-группами соответственно. **IV г**, исходя из сходства $k_{70°}$ его КФ с $k_{70°}$ для КФ **IVа**, приписана структура с *П*-CH_3, *Э*-C_3H_7 и *Э*-OH. Сделан вывод, что **IVв** существует в виде равновесной смеси (*П*-CH_3, *Э*-C_3H_7, *П*-OH) $\rightleftarrows$ (*Э*-CH_3, *П*-C_3H_7, *Э*-OH), причем форма с *Э*-OH более реакционноспособна и в процессе р-ции все время происходит превращение формы с *П*-OH в форму с *Э*-OH. Наконец, сравнивая $k_{70°}$ КФ 2,2-, 3,3- и 4,4-диметилциклогексанолов (**КФ VI**, **КФ VII**, **КФ VIII**), приведенные в предыдущем сообщении (**КФ VI** 0,75, **КФ VII** 6,22 и **КФ VIII** 6,58), и $k_{70°}$ КФ циклогексанола (**КФ IX**), равное 7,11, авторы приходят к выводу, что, если считать известные 4-метилциклогексанолы-1 (*П*) и (*Э*) «чистыми» формами, а не смесями инвертированных форм, то следует принять, что исследованный **IX** содержал ~20% инвертированной формы с *П*-OH, **VIII** — ~38%, а **VII** — меньшее, точно не определимое кол-во. Инвертированная форма КФ содержит эфирную группу, на которую сильно влияет *П*-CH_3-группа. В случае КФ **VI** не только стерич. факторы оказывают влияние на скорость омыления.

Н. Волькенау

11578. **Механизм реакций ароматического аралкилирования. Бетелл, Голд** (The mechanism of aromatic aralkylation reactions. Bethell D., Gold V.), Chemistry and Industry, 1956, № 28, 741—742 (англ.)

Исследована кинетика алкилирования дифенилметанолом (и 4,4'-дихлордифенилметанолом) анизола (**I**), 1,3,5-триметилбензола в CH_3COOH, содержащей различные кол-ва H_2SO_4, а также кинетика алкилирования **I** аналогичными диарилметилхлоридами или ацетатами в среде CH_3COOH, содержащей $ZnCl_2$ и различные кол-ва HCl. Скорость р-ции во всех изученных случаях пропорциональна конц-иям RX и ArH в первой степени и пропорциональна способности среды к образованию карбониевых ионов R^+ из RX. Скорость р-ций образования одного и того же триарилметана из ROH в присутствии H_2SO_4 или RX в присутствии $ZnCl_2$ одинакова при условии равенства ионизирующей способности соответствующих сред (по показаниям индикаторов R'OH и R'X), это свидетельствует о том, что катализатор не выполняет никаких дополнительных функций, кроме ионизации RX. Влияние заместителей в ArH при этих р-циях такое же, как при других р-циях электрофильного ароматич. замещения. Заместители в RX изменяют скорость р-ции почти исключительно за счет влияния на степень ионизации RX. Предложен

механизм, в котором лимитирующей стадией является р-ция: $ArH + R^+ \rightarrow ArR + H^+$. Скорость алкилирования пара-дейтерированного I (замещение в случае I происходит в пара-положение) такая же, как с легким I, что свидетельствует о том, что удаление протона не имеет энергетич. значения в образовании переходного состояния. И. Моисеев

11579. Нитрование фенолов, замещенных углеродсодержащими группами. Андерсен (Nitration of phenols substituted with carbon-containing groups. Andersen Lars), Comment. phys.-math., 1956, 19, № 1, 51 pp. (англ.)

Изучена р-ция нитрования 27 моно-, ди- и тризамещ. фенолов, при которой нитрогруппа вступает на место заместителя. Нитрующим агентом служил большой избыток HNO_2 в смеси эфира и ацетона. Р-ция в целом идет по механизму электрофильного замещения, причем первоначально образуется нитрозопроизводное, которое практически мгновенно окисляется до нитросоединения. Стабильность исследованных заместителей уменьшается в порядке: $CH_3 \gg CHO > COOH > CH_2OH$. Скорость р-ции так же как и при обычном нитровании зависит от присутствия и характера второго заместителя в молекуле фенола. По степени активирующего влияния эти заместители располагаются в ряд: $OCH_3 > CH_3 > CH_2OH > CHO > COOH > NO_2$; последние члены ряда являются дезактиваторами. Заместители в пара-положении более реакционноспособны, чем в орто-положении, однако *о*-CH_3-группа реагирует столь энергично, что разрушается вся молекула фенола. Введение второго, дезактивирующего заместителя стабилизирует метоксигруппу. Р-ция была проведена при 0°; продукты р-ции разделяли хроматографией на бумаге и определяли колориметрически. Мерой скорости р-ции являлось время образования 50% общего выхода продуктов р-ции. Для получения нитрогваякола к 62 *г* гваякола и 0,5 *г* $NaNO_2$ в 500 *мл* эфира медленно добавляли 35 *мл* конц. HNO_3. После промывания водой и отгонки эфира оставшееся масло перегоняли с водяным паром 12—20 час. со скоростью ~10 *мл/мин*. Из отгона получено 21 *г* 6-нитрогваякола (I), из остатка — 13 *г* 4-нитрогваякола. Для синтеза сиреневого спирта (II) смесь 1,54 *г* 2,6-диметоксифенола, 1 *мл* 40% HCHO и 10 *мл* 1 н. NaOH оставляют на 2—3 дня, временами встряхивая, затем добавляют 0,7 *мл* CH_3COOH и экстрагируют эфиром. При насыщении эфирного слоя NaCl постепенно выделяется II, выход 1,13 *г*, т. пл. 135° (из бзл.). 2,6-диметокси-4-нитрофенол (III) синтезировали действием водн. $NaNO_2$ (1 *г*) на сиреневую к-ту (2 *г*). При подкислении реакционной смеси 1 *мл* CH_3COOH образуется оранжевый осадок III, выход 1,45 *г*, т. пл. 205° (разл.; из воды). Смесь 1 *г* I, 3 *мл* 40% HCHO и конц. HCl (5 *мл*) кипятят 4 часа. После удаления непрореагировавших в-в отгонкой с паром остаток экстрагируют эфиром, выход 5-нитрованилинового спирта 100—150 *мг*, т. пл. 110° (из бзл.). Для получения 5-нитро-*о*-ванилинового спирта (IV) к взвеси 1,84 *г* 4,6-диметилолгваякола (V) к 100 *мл* $NaNO_2$ в 20 *мл* эфира постепенно добавляли р-р конц. HNO_3 (0,8 *мл*) в 20 *мл* эфира. После растворения избыток к-ты удаляли $NaHCO_3$ (200—300 *мг*) и добавляли 4 *мл* конц. NH_4OH. Выпадает аммонийная соль IV (выход 600 *мг*), которая при обработке водн. CH_3COOH дает IV, т. пл.148—149° (из воды). 4-окси-5-метоксиизофталевый альдегид получен окислением V Na-солью нитробензолсульфокислоты в щел. среде с выходом 40%. 3,5-диметил-4-оксибензойная к-та (VI) синтезирована следующим путем: 3,5-диметил-4-оксибензиловый спирт, полученный по ранее известному методу (Arkiv Kemi, 1942, 15 A, 7, 12) из HCHO и 2,6-ксилола, метилируется диметилсульфатом в 3,5-диметил-4-метоксибензиловый спирт, который окисляют $KMnO_4$ в соответствующую к-ту (VII), т. пл. 187° (из 50% водн. сп.). VII при кипячении (3 часа) с 48% HBr дает VI, т. пл. 219° (из воды). Из 6,1 *г* 2,6-ксилола получено 400 *мг* VI, выход на последней стадии 40%. Окисление взвеси 5-нитpraванилина (1,97 *г*) в р-ре NaOH (40 *мл* 2 н.) водн. р-ром $AgNO_3$ (1,7 *г*) при 75° дает 5-нитрованилиновую к-ту, выход 2,0 *г* (неочищ.), т. пл. 210—211° (из воды). При окислении $KMnO_4$ выход очень мал. Аналогично, при 90° получена 5-нитро-*о*-ванилиновая к-та с выходом 1,2 *г* (неочищ.), т. пл. 227° (из воды). Для синтеза 4-окси-5-метоксиизофталевой к-ты (VIII) 1,5 *г* изогемипиновой к-ты, полученной из эвгенола по Aulin — Erdtman (Svensk Kem. Tidsk., 1943, 55, 120), нагревали 6 час. при 60° с 15 *мл* конц. H_2SO_4, выход VIII 1,2 *г* (неочищ.), т. пл. 275—276°. Г. Балуева

11580. Механизм аминирования галоидбензолов. Робертс, Семенова, Симмонс, Карлсмит (The mechanism of aminations of halobenzenes. Roberts John D., Semenow Dorothy A., Simmons Howard Ed. Jr, Carlsmith L. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, 601—611 (англ.)

С целью изучения механизма р-ции аминирования проведено аминирование хлорбензола-1-C^{14} (I), йодбензола-1-C^{14} (II) и бромистого фенил-1-C^{14}-триметиламмония (III) KNH_2 в жидком NH_3. Во всех случаях выделенный анилин состоял из смеси изомеров анилина-1-C^{14} (IV) и анилина-2-C^{14} (V). Анилин-3-C^{14} при этом не образуется. Из I получается 43,1 ± 1% IV и 53,8 ± 1% V, из II получается 46,4 ± 1% IV и 53,0 ± 0,2% V, а из III — 95,8 ± 0,1 IV и 4,3 ± 0,4% V. Приблизительно одинаковые кол-ва IV и V, образующиеся при аминировании I и II (с учетом изотопного эффекта), свидетельствуют о том, что р-ция, очевидно, протекает через образование симметричной промежуточной частицы. Исходя из того, что такой промежуточной частицей, по-видимому, является дегидробензол («бензин») (VIa) (ср. РЖХим, 1954, 44572), образующийся при отщеплении элементов галоидоводорода от ароматич. галоидопроизводных (типа VII) под действием сильных нуклеофильных агентов (KNH_2 в жидком NH_3 или $LiN(C_2H_5)_2$ в эфире), авторы провели аминирование фторбензола-2,4,6-D_3 (VIII), 4-фтортолуола-3,5-D_2 (IX), фторбензола-2-D (X), хлорбензола-2-D (XI) и бромбензола-2-D (XII). Если р-ция протекает по схеме *А*, с одновременным отщеплением X и водорода в стадии, определяющей скорость р-ции, то должен наблюдаться значительный изотопный эффект и отношение скоростей р-ций k_H / k_D должно быть равно приблизительно 6—7. Если же р-ция протекает по схеме *Б*, с предварительным образованием карбаниона (XIII и XIV), то захват карбанионом XIII протона из р-рителя (при достаточно большом k'') приведет к исходному галоидопроизводному, не содержащему дейтерия, т. е. будет наблюдаться изотопный обмен водорода. Отщепление иона галоида от XIII или XIV приведет к образованию VIa или VIб соответственно, которое, взаимодействуя

с р-рителем, дают амин. Захват оротона карбанионом XIII или XIV должен происходить достаточно быстро, ибо в противном случае невозможно будет различить схемы *А* и *Б*. Величина наблюдаемого изотопного эффекта при р-ции по схеме *Б* должна быть меньше, чем при р-ции по схеме *А* и должна зависеть от отношения k_2 / k''. Чем меньше k_2 / k'', тем меньше должен быть изотопный эффект (k_H / k_D). Оказалось, что VIII, IX и X в условиях р-ции быстро обменивают D в орто-положении, даже если не происходит аминирование. Следовательно, в этих случаях k'_D очень велика, а k_2 очень мала. Аминирование XI идет по схеме *Б*, так как изотопный эффект (k'_H / k'_D) при этом оказался равным 2,7 и для k'' / k_2 получено значение 1,5. Однако XII реагирует с KNH_2 в жидком NH_3 по схеме *А*, так как в этом случае $k_H / k_D = 5{,}5$, что близко к предсказанной величине. С $LiN(C_2H_5)_2$ в эфире как XI, так и XII реагируют по схеме *А*. Изотопный эффект соответственно равен 5,7 и 5,6. Эти данные указывают на то, что отрыв атома Н действительно происходит при аминировании исследованных соединений, причем отрыв Н происходит либо в стадии, определяющей скорость р-ции (схема *А*), либо до нее (схема *Б*). В любом случае это подтверждает промежуточное образование VIa (или VIб) в процессе р-ции аминирования, хотя и не доказывает окончательно. Анализируя далее некоторые другие возможности протекания р-ции аминирования, авторы приходят к выводу, что дегидробензол VIa (соответственно VIб) является наиболее вероятным промежуточным продуктом в р-ции аминирования. Определение местоположения C^{14} в анилине, полученном из I, II или III, проводилось последовательной деструкцией анилина по схеме: $C_6H_5NH_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_2} C_6H_5OH \xrightarrow[Pt]{H_2} C_6H_{11}OH \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7}$ циклогексанон $\xrightarrow[HCl,\ H_2O]{NaN_3}$ 6-аминогексановая к-та $\xrightarrow[H_2SO_4]{HN_3}$ 1,5-диаминопентан + CO_2 (XV) $\xrightarrow[KMnO_4]{}$ глутаровая к-та (XVI) $\xrightarrow[H_2SO_4]{HN_3}$ 1,3-диаминопропан + $2CO_2$ (XVII). Определение радиоактивности XV и, с другой стороны, XVI или XVII позволило определить относительные кол-ва соответственно IV и V в анилине, полученном из I, II или III. Анализ D в продуктах р-ции проводился с помощью ИК-спектров.

Р. Кудрявцев

11581. Ориентация при аминировании замещенных галоидбензолов. Робертс, Вон, Карлсмит, Семенова (Orientation in aminations of substituted halobenzenes. Roberts John D., Vaughan C. Wheaton, Carlsmith L. A., Semenow Dorothy A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, 611—614 (англ.)

Изучено направляющее влияние заместителей при аминировании различных замещ. галоидбензолов RC_6H_4X (I—XII) KNH_2 в жидком NH_3. Ниже перечисляются исходное в-во R, X, выход $RC_6H_4NH_2$ в %, кол-во *о*-, *м*- и *п*-изомеров в %: I, *о*-OCH_3, Br, 33, —, 100, —; II, *м*-OCH_3, Br, 59, —, 100, —; III, *п*-OCH_3, Br, 31, — 49 ± 1, 51 ± 1; IV, *о*-CF_3, Cl, 28, —, 100, —; V, *м*-CF_3, Cl, 16, —, 100, —; VI, *п*-CF_3, Cl, 25, —, 50 ± 5, 50 ± 5; VII, *п*-F, Br, 30, —, 20 ± 1, 80 ± 1; VIII, *о*-CH_3, Cl, 66, 45 ± 4, 55 ± 4, —; IX, *о*-CH_3, Br, 64, 48,5 ± 2, 51,5 ± 2,—. X, *м*-CH_3, Br, 61, 22 ± 4, 56 ± 4, 22 ± 4; XI, *м*-CH_3, Cl, 66, 40 ± 4, 52 ± 4, 8 ± 4; XII, *п*-CH_3, Cl, 35, —, 62 ± 4, 38 ± 4. Приведенные цифровые данные по распределению изомеров в продуктах р-ции приблизительны, так как соотношение изомеров меняется в зависимости от времени р-ции из-за вторичных процессов. По мнению авторов, р-ция протекает через промежуточное образование 3-или 4-замещ. дегидробензола («бензина») (XIII и XIV соответственно) (см. предыдущий реф.). При этом

орто-замещ. галоидбензолы (XV) могут дать лишь XIII, а пара-замещ. (XVI) — лишь XIV. Мета-замещ. галоидбензолы (XVII) могут дать и XIII и XIV в зависимости от степени кислотности Н в орто- и пара-положении, а также в зависимости от легкости отщепления X от анионов (XVIII) и (XIX). Эти оба фактора зависят от направляющего влияния R и от характера X. Аминирование XIII или XIV, по-видимому, происходит в две стадии. Первая стадия (определяющая скорость р-ции) состоит в присоединении NH_2^-. Образующийся при этом карбанион (XX) затем быстро захватывает H^+ из р-рителя, давая (XXI), или превращается в (XXII) при внутримолекулярном сдвиге H^+. Направление присоединения NH_2^- к XIII или XIV зависит от влияния R на стабильность карбаниона XX в том или ином положении. Если R обладает электроноакцепторным индуктивным эффектом, то из XIII будет получен преимущественно мета-замещ. анилин, а из XIV будет получен преимущественно пара-замещ. анилин. Если R обладает слабым электронодонорным индуктивным эффектом, то из XIII и XIV будут получены преимущественно орто-и мета-замещ. анилины соответственно. Однако в этом случае кол-во орто-изомера из XIII несколько уменьшено из-за пространственных затруднений. Состав полученных после р-ции аминирования смесей анализировался с помощью ИК-спектров.

Р. Кудрявцев

11582. Молекулярные перегруппировки. IV. Опыты с мечеными атомами в трех положениях при изотопной изомеризации 1,2,2-трифенилэтилацетата. Бонер, Коллинс (Molecular rearrangements. IV. Triple-labeling experiments on the isotope position isomerisation of 1,2,2-triphenylethyl acetate. Bonner William A., Collins Clair J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 1, 99—103 (англ.)

Исследована кинетика радиохим. изомеризации 1,2,2-трифенилэтил-(1-C^{14})-ацетата (I) (константа скорости k_I), 1-фенил-(C^{14})-2,2-трифенилэтилацетата (II; k_{II}) и измерена скорость обмена ($\varkappa_{III}$) CH_3COO-группы между 1,2,2-трифенилэтилацетатом-(2-C^{14})-(III) с CH_3COOH в среде CH_3COOH, содержащей 0,125 *M* *п*-толуолсульфокислоту при 54,6°. Все три р-ции подчиняются ур-нию первого порядка, значения констант скорости установления равновесия в изомеризации I и II и обмена III в пределах эксперим. ошибки равны $k_I = k_{II} = k_{III} \approx \approx 2{,}22$ час$^{-1}$, что свидетельствует о том, что каждый раз при отделении CH_3COO-группы от молекулы ацетата устанавливается статистич. равновесие в распределении соответствующей метки. На основании полученных данных авторы отвергают механизмы, включающие внутримолекулярную перегруппировку, симметричный или несимметричный «фенониевые» ионы, а также механизм, в котором обмен CH_3COO-группы происходит одновременно с миграцией C_6H_5-группы. Предполагается, что р-ция протекает через образование

карбониевого иона, длительность жизни которого в кислой среде и в отсутствие CH_3COO^--ионов позволяет установиться равновесию обеих меток до р-ции этого иона с немеченой CH_3COOH. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 64813. И. Моисеев

11583. Молекулярные перегруппировки. V. Отношение способности к миграции фенила и водорода в пинаколиновой перегруппировке трифенилэтиленгликоля. Коллинс (Molecular rearrangements. V. The relative phenyl/hydrogen migration abilities in the pinacol rearrangement of triphenylethylene glycol. Collins Clair J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 21, 5517—5523 (англ.)

Изучена пинаколиновая перегруппировка 1,1,2-трифенилэтиленгликоля-(2-C^{14}) (Ia) и 1,1,2-трифенилэтиленгликоля, содержащего C^{14} в фениле при $C_{(1)}$ (Iб), под влиянием различных к-т. Продуктами р-ции являются бензгидрилфенилкетон (II) и трифенилацетальдегид (III). Предполагается, что р-ция может протекать по следующим 4 направлениям: 1) Iб $\xrightarrow{-OH^-}$ $(\overset{*}{C}_6H_5)_2C(OH)C^+HC_6H_5$ (*А*) $\xrightarrow{-H^+}$ $\overset{*}{C}_6H_5COCH(\overset{*}{C}_6H_5)_2$, 2) Iб $\xrightarrow{-OH^-}$ $(\overset{*}{C}_6H_5)_2C^+CH(OH)C_6H_5$ (*Б*) $\xrightarrow{-H^+}$ $(\overset{*}{C}_6H_5)_2CH$-$COC_6H_5$, 3) *Б* → $(\overset{*}{C}_6H_5)_3CC^+HOH$ (*В*) $\underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}}$ $(\overset{*}{C}_6H_5)_2CCHO$, 4) *В* $\rightleftarrows$ $(\overset{*}{C}_6H_5)_2C^+CH(OH)\overset{*}{C}_6H_5$ $\xrightarrow{-H^+}$ $(\overset{*}{C}_6H_5)_2CHCO\overset{*}{C}_6H_5$. По кол-ву образовавшихся II и III и определению местоположения C^{14} в II вычислялась доля участия каждого направления р-ции. Найдено, что процент миграции C^{14} при перегруппировке Ia под действием холодной конц. H_2SO_4 равен 2,5; щавелевой к-ты при кипячении 3,9; HCOOH при кипячении 4,7; разб. H_2SO_4 при кипячении 3,9. Процент миграции C^{14} при перегруппировке Iб под действием тех же агентов (в том же порядке) равны 29,8; 19,6; 21,1; 7,0; под действием диоксан-H_2O-HCl при кипячении равен 0. Доля участия (в %) 1,2,3 и 4 направлений соответственно при действии конц. H_2SO_4: 2,5; 11,7; 0; 85,8; щавелевой к-ты 2,7; 29,9; 29,9; 37,5; HCOOH: 4,7; 39,0; 0; 56,3; разб. H_2SO_4: 3,2; 67,4; 16,5; 12,9; диоксан-H_2O-HCl: 0; 96,1; 3,9; 0. Из этих данных вычислялись отношения миграции C_6H_5/H (M), которые соответствовали для конц. H_2SO_4 7,33; для щавелевой к-ты 2,25; HCOOH 1,44; разб. H_2SO_4 0,435; диоксан-H_2O-HCl 0,0406. Авторы считают, что перегруппировка может проходить или с образованием промежуточных неклассич. ионов *Г* или *Д* (отщепление OH-группы и миграция C_6H_5 или H идут синхронно), или с образованием катиона *Б*. Авторы делают вывод, что с уменьшением ионизирующей силы к-ты уменьшается возможность образования *Б*. В случае действия разб. H_2SO_4 процесс идет, по мнению авторов, через неклассич. ионы *Г* и *Д*, причем M (или *Г*/*Д*) составляет 0,435, т. е. предпочтительно мигрирует H. При действии конц. H_2SO_4 перегруппировка осуществляется через катион *Б*, причем преимущественно мигрирует C_6H_5 (M = 7,33). Меньшее значение M для *Г* и *Д* объясняется авторами пространственными преимуществами больших по объему 2 фенильных групп у $C_{(1)}$, в то время как для *Б*, имеющего плоское строение, эти препятствия отсутствуют. Процент миграции определяли окислением II $KMnO_4$ до бензофенона. Бензофеноны переводили в 2,4-динитрофенилгидразоны и определяли радиоактивность (*a*). Ia получен из II-(карбонил-C^{14}) превращением его в трифенилкетол с последующей обработкой последнего $LiAlH_4$, выход Ia 88%, т. пл. 167—169° (из водн. сп.), $a = 2{,}198 \pm 0{,}001$ *мкюри / моль*. Iб, т. пл. 165—167°, $a = 1{,}979 \pm 0{,}014$ *мкюри / моль*, получен или действием C_6H_5MgBr ($a = 0{,}991$ *мкюри / моль*) на метиловый эфир миндальной к-ты, или на бензоин; I-(C^{14} при $C_{(1)}$), т. пл. 167—169°, $a = 2{,}032 \pm 0{,}007$ *мкюри / моль*, получен из метилового эфира миндальной к-ты, содержащего C^{14} в карбоксильной группе. З. Парнес

11584. Молекулярные перегруппировки. VI. Дегидратация *цис*- и *транс*-фенилциклогексанола-2. Шеффер, Коллинс (Molecular rearrangements. VI. The dehydration of *cis*- and of *trans*-2-phenylcyclohexanol. Schaeffer Howard J., Collins Clair J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 124—133 (англ.)

Для определения состава и выхода продуктов дегидратации *цис*- и *транс*-фенилциклогексанолов-2 (I и II) использована техника разбавления меченых C^{14} соединений (Mayor, Collins, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 471). Дегидратация I, меченого C^{14} у 1-го атома C (Ia) кипячением с 85%-ной H_3PO_4 (4 часа) дала 88% фенилциклогексена-1 (III) и 2% фенилциклогексена-2 (IV) в качественном согласии с результатами Прайса и Карабиноса (J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1159). При дегидратации 1-C^{14}-II (IIa) в тех же условиях получается 21% III и только 9% IV, в противоречии с результатами Прайса и Карабиноса, которые по коэфф. преломления смеси, полученной для дегидратации, вычислили выход IV в 59—68%. Найдено, что при дегидратации II, кроме III и IV, получаются изомерные продукты: 5,8% фенилциклогексена-3 (V), 32% бензилциклопентена-1 (VI), 20% бензальциклопентана (VII); последние два углеводорода образуются за счет изомеризации циклогексанового кольца в циклопентановое. Выходы продуктов дегидратации IIa определены разбавлением аликвотных частей смеси синтезированными нерадиоактивными III, IV, V, VI и VII, предварительным выделением добавленного продукта перегонкой или хроматографией на Al_2O_3, затем переводом в кристаллич. производные и измерением радиоактивности (*a*) последних. Для III использовано: а) окисление в δ-бензоилвалериановую к-ту (VIII); б) приготовление твердого нитрозохлорида (IX); в) перевод IX в фенилциклогексен-6-он-2 (X) и окисление его в бензойную к-ту (XI). IV переведен в твердый 2,3-метоксихлормеркурфенилциклогексан (XII), далее окисленный до XI. V превращен в твердую β-фениладипиновую к-ту (XIII). VI переведен в твердый нитрозохлорид (XIV). VII озонированием и затем с динитрофенилгидразином (ДНФГ) переведен в ДНФГ бензальдегида. Стабильность III в условиях дегидратации определена кипячением смеси равных частей III с H_3PO_4, затем разбавлением определенным кол-вом 1-C^{14}-III (IIIa) и окислением смеси в VIII, а также обработкой III H_3PO_4, разбавлением III перед приготовлением производного. В каждом из этих опытов потеря III вычислялась для условий дегидратации. Для испытания стабильности IV в этих условиях радиоактивный IV нагрет с H_3PO_4, с помощью техники разбавления определено присутствие и выход III, IV, V, VI и VII; при этом получена смесь тех же пяти изомерных олефинов, что и при дегидратации IIa. Опытами показано, что III и VII не изомеризуется в IV. При дегидратации Ia не наблюдается миграции фенила, так как XI, полученная окислением IIIa, имела *a* лишь на 2,6% ниже *a* Ia. Такое же уменьшение *a* наблюдалось при окислении дискретно меченых Ia и IIIa и объяснено изотопным эффектом. Дегидратацией IIa получен (IIIб), который при окислении дает XI, имеющую на 24,4% меньшую *a*, чем IIa, что свидетельствует о миграции фенила при образовании III из IIa. Из факта, что Ia и IIa дают продукты

III—VII в весьма различных кол-вах, следует, что при дегидратации не образуется промежуточного классич. ионкарбония. Если бы мостиковый ион *A* являлся единственным промежуточным продуктом при образовании III из IIa, тогда *a* должна распределиться поровну между 1 и 2 атомами С. Наблюдаемая миграция фенила на 24% объяснена двумя путями образования III из IIa. V и VI имеют предшественников — IV и VII. Авторы дают схему дегидратации. Легкость процесса сужения кольца в сравнении с перемещением фенила объяснена тем, что *ЭЭ*-конформация II предпочтительнее конформации *ПП*. В конформации *ЭЭ* ОН-группа и 1,2,3 атомы С находятся в одной плоскости, что облегчает атаку $C_{(1)}$ углеродом $C_{(3)}$ с сужением кольца. Лишь в конформации *ПП* возможно перемещение фенила, так как C_6H_5, ОН и 1 и 2 атомы С находятся в одной плоскости. Тот факт, что сужение кольца предпочтительнее в 5 раз перемещения фенила, объяснен снижением энергии активации первого процесса вследствие «экваториального эффекта» и увеличением энергии активации второго процесса за счет «аксиального эффекта» (РЖХим, 1955, 1991; 1956, 39437). Дегидратация Ia главным образом в III без миграции фенила объяснена тем, что в обеих конформациях I (*ПЭ* и *ЭП*) C_6H_5-группа не имеет доступа ко второму атому С с противоположной к ОН стороны. Изомеризация IV в III без миграции фенила объяснена согласованным присоединением протона и отщеплением его от соседних 3 или 6 атомов С в IV. 1-C^{14}-циклогексанон-1 (XV) превращен в 1-C^{14}-фенилциклогексанол-1, который дегидрирован в IIIa, т. кип. 132—134°/20 *мм*. IIIa через оксид превращен с выходом в 63% в 1-C^{14}-фенилциклогексанон-2 (XVI), т. кип. 155—161/15 *мм*, т. пл. 63—64,5° (после 4 кристаллизаций из петр. эф.). Гидрированием XVI над скелетным Ni-катализатором под атмосферным давлением в спирте получен Ia, т. пл. 42—44°; фенилуретан, т. пл. 127—128°. Гидрированием XVI над PtO_2 получен с выходом 70,5% IIa, т. пл. 56—57°. XV гидрирован в 1-C^{14}-циклогексанол-1, который при дегидратации превращен в C^{14}-циклогексен; бромированием последнего с N-бромсукцинимидом получен 3-бромциклогексен-C^{14}, т. кип. 60—63°/12 *мм*. К C_6H_5MgBr (0,146 моля в 100 *мл* эфира) прибавлено 0,133 моля XVI. Смесь кипятили 0,5 часа, выход C^{14} фенилциклогексена-2 32%, т. кип. 76 — 79°/2 *мм*, n^{20} *D* 1,5448. V получен конденсацией бутадиена-1,3 со стиролом (0,64 моля) + 40 *мг* фенилнафтиламина (120 час., при 100°); выход V 24%, т. кип. 115—116,6°/15 *мм*, n^{20} *D* 1,5412. Бензилциклопентанол-1 получен из 0,57 моля $C_6H_5CH_2MgBr$ и 0,48 моля циклопентанона, выход 98%, т. пл. 58—60° (из гексана). Дегидратацией с 20%-ным водн. р-ром щавелевой к-ты получен VI, выход 66%, т. кип. 103—107°/11 *мм*, n^{20} *D* 1,5367. VI с HBr превращен в 1-бромфенилциклопентан, который при дегидробромировании переведен в VII, т. кип. 108—118°/8,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5518. Окисление III (3,16 ммоля) в VIII проведено $KMnO_4$ в ацетоне; выделено 31% VIII. 5,77 ммоля III растворены в 2 *мл* лед. CH_3COOH, добавлено 0,6 *мл* HCl и при охлаждении 2,5 *г* изоамилнитрита в 2 *мл* лед. CH_3COOH. Через 15 мин. при 0° добавлено 5 *мл* ацетона; т. пл. нитрозохлорида (629 *мг*) 134—135°. К р-ру 1,9 ммоля IV в 5 *мл* абс. CH_3OH добавили 1,9 ммоля ацетата ртути; через 46 час. профильтрованная смесь разбавлена 70 *мл* 10% р-ра NaCl; выход XII 93%, т. пл. 154—155° (из сп.). К 3,16 ммоля V в 10 *мл* лед. CH_3COOH и при охлаждении льдом добавили р-р 850 *мг* CrO_3 в 0,5 *мл* H_2SO_4, затем через 10 мин. 3 *мл* воды и 5 *мл* лед. CH_3COOH; выход XIII 33%. 3,16 ммоля VI в 1 *мл* лед. CH_3COOH смешали с 1 *г* изоамилнитрита и добавили р-р 1 *мл* конц. HCl; через 15 мин. добавили 20 *мл* CH_3OH, получили XIV, выход 14%, т. пл. 109,5—110,5° (разл.). Окислением VIII $KMnO_4$ получили 88% XI. Окислением IX CrO_3 в р-ре H_2SO_4 + CH_3COOH получили XI с выходом 93%. Аналогично проведено окисление XII в XI. С. Бурмистров

11585. Мета-аминирование как процесс 1,3-присоединения. Мортон (Meta amination as a 1,3-addition process. Morton Avery A.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 5, 593—594 (англ.)

Автор считает, что аминирование галоидоароматич. соединений амидом натрия, при котором группа NH_2 частично входит в орто-положение к отходящему атому галоида, может быть объяснено не через промежуточное образование дегидробензола (ср. РЖХим, 1957, 11580), а как бимолекулярная р-ция ионной пары $\overset{+}{Na}\overset{-}{N}H_2$ со связью С — галоид, в которой отделение галоида и присоединение NH_2 происходит одновременно. NH_2-группа присоединяется либо к С-атому, от которого отделяется галоид, либо в орто-положение (1,3-присоединение) с одновременной передачей Н-атома из орто-положения к теряющему галоид углероду кольца (схема *A*). Образование равных кол-в продуктов орто-замещения и непосредственного замещения может быть объяснено обменом галоида на NH_2-группу и 1,3-присоединением по схеме *Б*. Аналогичная схема предложена для объяснения образования алленовых производных при р-ции $LiAlH_4$ с хлорметилацетиленом (РЖХим, 1956, 12780). И. Моисеев

11586. Новый механизм бекмановской перегруппировки кетоксимов. Стивен, Стаскун (A new mechanism for the Beckmann rearrangement of ketoximes. Stephen Henry, Staskun Benjamin), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 980—985 (англ.)

Установлено, что $SOCl_2$, PCl_5, $POCl_3$, $C_6H_5SO_2Cl$ превращают кетоксимы (при молярном соотношении реагентов 1 : 2) в замещ. амиды не только при обработке водой, но и при полном отсутствии воды, причем в последнем случае наряду с амидами образуются в примерно эквимолекулярном кол-ве имидоилхлориды RCCl = NR (I). I идентифицированы в виде амидинов (обработка NH_3-газом) и 2,3-дизамещ. хиназолонов-4 (конденсация с метиловым эфиром антраниловой к-ты (II)). Положение 3 в образовавшихся хиназолонах занимает тот радикал кетоксима, который мигрировали при перегруппировке. При применении PCl_5 в бо́льшем соотношении избыток реактива реагирует с амидом, превращая его в I, чем и объясняется, почему при дей-

ствии PCl_5 на оксим бензофенона (III) в эквимолекулярных соотношениях единственным продуктом является N-фенилбензимидоилхлорид (IV). В свою очередь следы **IV** в присутствии избытка HCl (газа) способны вызвать перегруппировку **III** в бензанилид (**V**). В то же время кипячение хлоргидратов кетоксимов (в среде $CHCl_3$) не сопровождается перегруппировкой. Кол-во HCl, образующегося при взаимодействии кетоксимов с $SOCl_2$ и другими реагентами, недостаточно для превращения всего кетоксима в амид. Авторы считают, что первая стадия перегруппировки Бекмана состоит в дегидратации кетоксима до ангидрида кетоксима $(R_2C{=}N)_2O$, присоединяющего HCl с образованием соли $(R_2C = NH^+ON = CR_2)Cl^{-1}$, которая самопроизвольно перегруппировывается в имидат кетоксима $RN = {=}CRON{=}CR_2$ (**VI**). Перегруппировка **VI** приводит к имидоилангидриду $(RN = CR)_2O$, который в присутствии HCl разлагается с образованием **I** и амида. Возникновение желтой окраски при перегруппировке кетоксимов объясняется образованием **VI**, а возникновение красной окраски при перегруппировке алкиларилкетоксимов — образованием смолы при действии избытка на амиды типа $RNHCOCH_3$. К р-ру 2,7 *г* оксима ацетофенона (**VII**) в 40 *мл* безводн. $CHCl_3$ добавляют 1,5 *мл* $SOCl_2$ в 5 *мл* $CHCl_3$, смесь нагревают до 35° и пропускают HCl (газ) до появления желтой окраски (1—2 часа), охлаждают 1—2 часа льдом и отфильтровывают смесь (**VIII**) $CH_3CONHC_6H_5 \cdot HCl$ и $(CH_3CONHC_6H_5)_2 \cdot HCl$ (1 : 1), выход 38%, т. пл. 120—125° (разл.). Фильтрат упаривают в вакууме, остаток экстрагируют н. NaOH (для удаления непрореагировавшего **VII** (0,45 *г*)) и затем н. HCl. Из кислого экстракта при подщелачивании NH_3 выпадает дифенилацетамидин, выход 0,2 *г*, т. пл. 131—132° (из CH_3OH). 2,7 *г* **VII** подвергают перегруппировке как указано выше, отфильтровывают **VIII**, к фильтрату добавляют 12 *мл* **II**, выдерживают смесь 12 час. при 20°, подщелачивают водн. NH_3, перегоняют с паром, остаток представляет собой 2-метил-3-фенилхиназолон-4 (**IX**), выход 31%, т. пл. 144—146° (из CH_3OH). К р-ру 2,7 *г* **VII** в $CHCl_3$ добавляют 2,08 *г* PCl_5, смесь встряхивают 5 мин., выдерживают 3—4 часа при 20° (выделения $CH_3CONHC_6H_5 \cdot HCl$ не наблюдается) и добавляют 20 *мл* **II**. Через 12 час. (20°) обрабатывают, как описано выше, и получают **IX**, выход 71%. 3,7 *г* оксима 2-ацетилнафталина (**X**) обрабатывают $SOCl_2$ (1,7 *г*) (как **VII**), отфильтровывают хлоргидрат β-ацетонафталида, выход 39,2%, свободное основание (**XI**), т. пл. 131—132°, из фильтрата выделяют 0,5 *г* **X** и **XI**, выход 40%. 1,32 *г* **X** и 0,7 *мл* PCl_5 в 30 *мл* $CHCl_3$ выдерживают 12 час., насыщают HCl и выделяют хлоргидрат **XI**, выход 0,56 *г*. 3,7 *г* **X** обрабатывают $SOCl_2$, как указано выше, отфильтровывают хлоргидрат **XI**, выход 39%, фильтрат выдерживают 12 час. с 12 *мл* **II** и получают 2-метил-3β-нафтилхиназолон-4 (**XII**), выход 32%, т. пл. 174—175°. При проведении перегруппировки **X** (1,85 *г*) действием PCl_5 (2,08 *г*), (20°, 20 час.) синтезируют **XII** с выходом 77%. К р-ру 1,97 *г* **III** в 40 *мл* $CHCl_3$ добавляют 0,8 *мл* $SOCl_2$ в 10 *мл* $CHCl_3$, смесь выдерживают 12 час., насыщают NH_3 (газом), оставляют на 1 час, отфильтровывают NH_4Cl, фильтрат (**XIII**) упаривают в вакууме, остаток (1,9 *г*) нагревают с н. HCl и фильтруют. Остаток представляет собой **V**, выход 48%, из фильтрата при подщелачивании (NH_3) выпадает фенилбензамидин (**XIV**), выход 45%, т. пл. 111—113°. При действии на **XIII** (из 1,97 *г* **III**) 10 *мл* **II** (20°, 12 час.) получают **V**, выход 45%, и 2,3-дифенилхиназолон-4 (**XV**), выход 40%, т. пл. 158—159° (из CH_3OH). При проведении перегруппировки **III** (1,97 *г*) с PCl_5 (2,08 *г*) получают **XV**, выход 80%, и лишь следы **V** (0,2 *г*). К охлажд. р-ру оксима 4-метилацетофенона (**XVI**) в 50 *мл* $CHCl_3$ добавляют быстро 2,08 *г* PCl_5, смесь охлаждают льдом, добавляют 15 *мл* **II**, выдерживают 12 час., добавляют водн. NH_3, перегоняют с паром, остаток обрабатывают конц. HCl, фильтруют, фильтрат подщелачивают и выделяют 2-метил-3-*n*-толилхиназолон-4, выход 69%, т. пл. 148—150° (из CH_3OH). При обработке 2,7 *г* **VII** 0,8 *мл* $SOCl_2$ в вышеуказанных условиях получают **VIII**, выход 74%, следы дифенилацетамидина и 0,4 *г* неизмененного **VII**. Перегруппировка 1,85 *г* **X** с 1,04 *г* PCl_3 приводит к **XI**, выход 40%, и его хлоргидрату, выход 40% (наряду с 0,45 *г* неизмененного **X**). 1,97 *г* **III** и 1,04 *г* PCl_3 в $CHCl_3$ дают **V**, выход 45%, и **XIV**, выход 45%. При кипячении 1 моля кетоксима или его хлоргидрата с 0,06 моля $SOCl_2$ в 40 *мл* $CHCl_3$ (30 мин.) получены следующие результаты (указаны кетоксим, выход амида при перегруппировке оксима в % (в скобках выход амида при перегруппировке хлоргидрата)): **III**, 97 (97); оксим 4,4-дихлорбензофенона, 29 (35); оксим-ди-*n*-толилкетона (**XVII**), —,(96); оксим *n*-хлорфенилбензоила, 56 (90) (смесь амидов); оксим дибензилкетона (**XVIII**), — (следы); **VII**, 7 (13); **X**, —,(6). При обработке р-ра кетоксима (1 моль) в 40 *мл* $CHCl_3$, насыщ. HCl, 0,06—0,11 моля $SOCl_2$ (20°) амиды получены со следующими выходами (указаны кетоксим, кол-во $SOCl_2$ в молях, время в час., выход амида в %): **III**, 0,06, 0,25, 75; **III**, 0,06, 3,97; **VII**, 0,06, 24, 59; **VII**, 0,09, 48, 90; **XVIII**, 0,11, 96, 32; **X**, 0,11, 72, 82; **XVI**, 0,09, 24, 83; **XVII**, 0,06, 1, 97. При перегруппировке хлоргидрата **III** (2,34 *г*) в 40 *мл* $CHCl_3$, под влиянием 0,06 моля различных реагентов (кипячение 30 мин.) получены следующие данные (указаны реагент, выход **V** в %, выход непрореагировавшего **III** в %): $SOCl_2$, 95, 0; PCl_3, 97, 0; $POCl_3$, 91,0; $C_6H_5SO_2Cl$, 67, 27,5; CH_3COCl, 0, 91; $(CH_3CO)_2O$, 0, 87; CCl_3CHO, 0, 89; $(C_6H_5)_3CCl$, 0, 86; P_2O_5, 4, 89; H_2SO_4, 0, 87; $AlCl_3$, 0, 78. Перегруппировка хлоргидрата **VII** (2 *г*) в 60 *мл* $CHCl_3$, насыщ. HCl, под влиянием различных реагентов (0,06 моля) (20°, 48 час.) дала следующие результаты (указаны реагент, выход **VIII** в %, выход $CH_3CCl = NC_6H_5$ в %, выход непрореагировавшего **VII** в *г*): $SOCl_2$, 80, 8, 0, 75; PCl_3, 75, 10, 0,5; $C_6H_5SOCl_2$, 65, 13, 0, 5. Р-р 1,85 *г* **X** и 0,06 моля $SOCl_2$ в 40 *мл* $CHCl_3$ насыщают HCl (газом), выдерживают 48 час., отфильтровывают хлоргидрат **XI**, выход 80%. Из фильтрата выделяют **XI**, выход 5%, и немного **X**. Р-р, полученный при перегруппировке 2,34 *г* хлоргидрата **III** в $CHCl_3$ действием $SOCl_2$ (3 капли), насыщают NH_3, выдерживают 12 час. и выделяют 0,1 *г* **XV** и 1,8 *г* **V**. 2 *мл* р-ра, полученного перегруппировкой **III** с $SOCl_2$, добавляют к р-ру 2,34 *г* хлоргидрата **III** в $CHCl_3$, смесь насыщают HCl (газом), кипятят 1 час и получают 0,41 *г* **V** и 1,62 *г* **III**. Л. Бергельсон

11587. Реакции органических азидов. Часть V. Реакция Шмидта с флуоренонами. Структура промежуточного соединения в кетонной реакции Шмидта. Аркус, Кумс, Эванс (Reactions of organic azides. Part V. The Schmidt reaction with fluorenones. The structure of the intermediate in the ketonic Schmidt reaction. Arcus C. L., Coombs M. M., Evans J. V.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1498—1506 (англ.)

Исследована р-ция Шмидта 2-метокси-(I), 2-нитро-(II) и 3-нитро-(III)-флуоренонов. При добавлении **I** к р-ру азотоводородной к-ты (**IV**) в CCl_4 в присутствии H_2SO_4 образуется с выходом 36% смесь 2- и 7-метоксифенантридонов с соотношением изомеров 1 : 1. При добавлении азида натрия к р-ру **II** в H_2SO_4 получены 2-(**V**) и 7-(**VI**) нитрофенантридоны в отношении 19 : 1, в тех же условиях из **III** образуются 3- и 6-нитрофенантридоны в отношении 69 : 31. Полученные соотношения изомеров значительно отличаются от соотношений замещ. фенантридинов, полученных при р-ции Шмидта соответствующих флуорен-9-олов (см. часть III РЖХим,

1956, 78162). **Между миграционной способностью арильной группы и константой диссоциации соответствующей замещ. бензойной к-ты, как мерой электронодонорной способности мигрирующей группы, в случае I, II и III отсутствует простая зависимость, имеющая место в случае флуоренолов. При разбавлении сухим метанолом смеси, содержащей продукты р-ции II, так же как при разбавлении водой получены лишь V и VI.** В случае незамещ. флуоренона смешение реакционной смеси с сухим CH_3OH также не приводит к образованию 9-метоксифенантридина (VII), единственным продуктом р-ции является фенантридон. Показано также, что VII, полученный р-цией 9-хлорфенантридина с $NaOCH_3$, не гидролизуется эквимолярным кол-вом воды в метанольном р-ре H_2SO_4. По мнению авторов, полученные данные опровергают механизм, включающий образование промежуточного иона $R - N = {=}C^{+}\ R'$ с последующим превращением его в амид к-ты при присоединении воды (Smith и сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 320; 1950, **72**, 2503, 3718). Предполагается, что р-ция протекает через промежуточное соединение (VIII), образующееся при р-ции IV с протонированной молекулой кетона. При отщеплении N_2 группа, находящаяся в *транс*-положении к N_2, мигрирует от C к N. Расположение групп R и R′ по отношению к $>N - \overset{+}{N}_2$ зависит как от стерич., так и от электронной характеристики групп R и R′. Для синтеза 2,7-динитрофенантридина (IX) 2,7-динитрофлуорен окисляли в 2,7-динитрофлуоренон, который по р-ции Шмидта превращали в 2,7-динитрофенантридон (X). X превращали в 3-хлор-2,7-динитрофенантридин, из которого с помощью толуол-*п*-сульфонгидразида получен IX. Часть IV см. РЖХим, 1956, 78163.

И. Моисеев

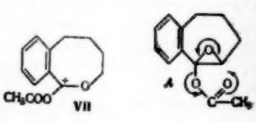
11588. Молекулярные перегруппировки. I. Катализируемая основаниями конденсация бензила с мочевиной. Даннавант, Джеймс (Molecular rearrangements. I. The base-catalyzed condensation of benzil with urea. Dunnavant W. R., James Floyd L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2740—2743 (англ.)

Исследовано влияние соотношения реагентов на выход (В) 5,5-дифенилгидантоина (I) и 3а, 6а-дифенилгликолурила (II) при конденсации бензила (III) с мочевиной (IV) в спирт. р-ре KOH, а также влияние заместителей в пара-положении III на В соответствующих гидантоинов и гликолурилов. При повышении соотношения III : IV от 1 : 1,05 до 1 : 2,81 В I не изменяется, а В II возрастает. В отсутствие KOH р-ция не имеет места, при повышении избытка KOH В II падает, а В I возрастает, не изменяясь после достижения отношения I : KOH = 1 : 1,87. Предварительное смешение III с KOH оказывает отрицательное влияние на образование I и II, удлинение промежутка времени между смешением III с KOH и добавлением IV влечет за собой снижение В I и II, что объясняется перегруппировкой III в бензиловую к-ту, неспособную к конденсации с IV. Опытами с 4,4′-замещ. производными I установлено, что в соответствии с уменьшением В I заместители располагаются в следующий ряд: $H > n\text{-}Cl > n\text{-}CH_3 > n\text{-}CH_3O > n\text{-}изо\text{-}C_3H_7 > n\text{-}C_2H_5$. В II в той же последовательности возрастает. В случае 4,4′-диацетамидо- и 4,4′-*бис*-(диметил)-аминозамещ. III образуется лишь II. Эти результаты свидетельствуют о том, что влияние заместителей на перегруппировку (II) в этой р-ции почти противоположно влиянию на пинаколиновую П. В спирт. р-ре H_2SO_4 р-ция не идет. В нейтр. р-ре II 4,5-дифенил-4,5-окси-2-имидазола (V) в I не имеет места, что исключает предположение о том, что II V протекает без участия OH^-. Предполагается, что первой стадией р-ции является конденсация III и IV под действием OH^- с образованием $C_6H_5COC(-O^-)(C_6H_5)NHCONH_2$ (VI), который после миграции фенильной группы отщепляет OH^- и превращается в I, либо отщепляет H^+ с образованием дианиона V (VII), перегруппировывающегося под действием OH^- в I. Образование II объясняется присоединением VI или VII молекулы IV с последующим отщеплением OH^-. Нагреванием 0,095 моля различных замещ. III с 0,016 моля IV и 0,017 моля KOH в 40 *мл* спирта в течение 2 час. получены (в скобках т-ра плавления в °C): 3а, 6а-ди-(4-этоксифенил)-гликолурил (147—149), 5,5-ди-(4-этокси)-гидантоин (195—198), 3а,6а-ди-(4-*бис*-диметиламинофенил)-гликолурил (199—201), 3а,6а-ди-(4-ацетамидофенил)-гликолурил (237—239), 3а, 6а-ди-(4-феноксифенил)-гликолурил (215—219), 5,5-ди-(4-феноксифенил)-гидантоин (182—185), 5,5-ди-(4-хлорфенил)-гидантоин (226—230), 3а,6а-ди -(4-хлорфенил)-гликолурил (285—287).

И. Моисеев

11589. Окисление органическими надкислотами эфиров некоторых енолов, включающее перегруппировку. Гарднер (Organic peracid oxidation of some enol esters involving rearrangement. Gardner Pete D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3421—3424 (англ.)

Окислением 5-ацетоксибензосуберена-5 (I) надуксусной к-той (II) в CH_3COOH, содержащей воду и перекись водорода (III), получены бензосуберон (IV), γ-(2-карбоксифенил)-масляная к-та (V) и 6-ацетоксибензосуберон-5 (VI). Образование IV объясняется гидролизом I. Для объяснения образования V предложена схема, в которой II или III присоединяются по двойной связи к I, образующееся при этом перекисное соединение отщепляет OH^- или CH_3COO^- с одновременным расширением цикла за счет перекисного кислорода и образованием иона (VII), превращающегося при гидролизе и дальнейшем окислении в V. IV и VI в указанных условиях не образуют V, что свидетельствует о том, что V образуется непосредственно из I. При окислении I пербензойной к-той (VIII) получены лишь IV и VI, на основании чего предполагается, что образование V в случае II обязано присутствию III. Единственными продуктами окисления 3,4-дигидро-1-нафтилацетата и 4-метокси-α-ацетоксистильбена (IX) под действием VIII являются 1-кето-2-ацетокси-1,2,3,4-тетрагидронафталин и 4-метоксибензоинацетат. Предполагается, что эфиры кетолов образуются в результате внутримолекулярной перегруппировки промежуточного эпоксида по схеме *A* (на примере I). Предполагается также возможным механизм, включающий присоединение иона HO^+ к IV. Отсутствие в продуктах р-ции промежуточных эпоксисоединений объясняется быстрой перегруппировкой, движущей силой которой является энергия стабилизации, связанная с бензоильной группировкой. Окисление лактона 4-окси-4-(*п*-метоксифенил)-бутен-3-овой к-ты под действием II или VIII проходит с большей скоростью с образованием смеси к-т. VI приготовлен окислением IV тетраацетатом свинца путем добавления красной окиси свинца (0,35 моля) к смеси, содержащей 0,275 моля IV в 500 *мл* CH_3COOH и 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 77° (5 час.), выход 45,3%, т. пл. 79—80°. Для приготовления IX синтезирован 4-метоксидезоксибензоин конденсацией фенилуксусной к-ты (0,103 моля) с анизолом (0,103 моля)



в присутствии полифосфорной к-ты (300 *г*) при 100° (45 мин.) выход 76,5%. И. Моисеев

11590. Изомеризация α-окисей. III. Первеев Ф. Я., Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 10, 103—115

На основании литературных данных и работ автора (Ж. общ. химии, 1948, № 18, 479, 686; 1949, № 19, 1303; РЖХим, 1955, 13883) изучено влияние заместителей у α-окисей на характер перегруппировки при раскрытии окисного цикла. В алкилзамещ. α-окисях окисный цикл раскрывается преимущественно со стороны наименее гидрогенизированного атома С, причем наиболее реакционноспособны дизамещ. окиси несимметрич. строения $RR'CCH_2O$, которые изомеризуются исключительно в альдегиды; однозамещ. окиси $RCHCH_2O$ дают преимущественно альдегиды; дизамещ. симметричные окиси $RCHCH(R')O$ и тризамещ. перегруппировываются в кетоны. У окисей со смешанными радикалами (алифатич. и ароматич.) С—О-связь разрывается у более ионизированного атома С с образованием смеси альдегидов и кетонов. По ионизирующей способности заместители образуют ряд: винил > фенил > бензил > алкил > Н. Строение продуктов изомеризации окисей ацетиленового и винилацетиленового рядов определяется природой как заместителей у тройной связи, так и радикалов, стоящих непосредственно у окисного цикла. Третичные и в меньшей степени вторичные заместители при тройной связи способствуют алленовой перегруппировке; заместитель C_6H_5 способствует енолизации образующихся карбонильных соединений. Разрыв окисного цикла совершается у С, находящегося в α-положении к тройной связи. В результате изомеризации с помощью 20—30%-ной H_2SO_4 наряду с непредельными кетонами получают таутомерные смеси тетрагидро-β-кетофуранов и их енольных форм. Предложен следующий механизм изомеризации окисей: одна С—О-связь окисного цикла ионизируется и электронная пара идет на образование двойной связи карбонильной группы. Радикал заместителя вместе со своей электронной парой переходит к атому С, у которого произошел разрыв цикла. Каталитич. роль к-т, BF_3 и других электрофильных агентов изомеризации сводится к промежуточному образованию с их помощью активных оксониевых комплексов окисного О, которые в зависимости от условий опыта либо перегруппировываются в карбонильные соединения, либо присоединяют те или иные реагенты (напр., воду с образованием гликолей). В. Райгородская

11591. Сохранение конфигурации при раскрытии окисей *цис*- и *транс*-дипнона. Уассерман, Обри (Retention of configuration in the opening of *cis*- and *trans*-dypnone oxides. Wasserman Harry H., Aubrey Norman E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1726—1728 (англ.)

Исследована стереохимия р-ций окисей *цис*-(I) и *транс*-(II) дипнона $C_6H_5COCHC(C_6H_5)(CH_3)O$ с HCl в этаноле и CH_3COOH. При взаимодействии I и II с HCl образуются соответственно β-(III) и α-(IV)-формы диастереоизомеров 3-хлор-1,3-дифенил-2-гидроксибутанона-1. Другие изомеры при р-ции HCl с I и II не образуются, стереоспецифичность р-ций не изменяется при замене р-рителя CH_3COOH на C_2H_5OH. III под действием метилата Na в этаноле превращается с выходом 90% в II, из IV в этих условиях образуется лишь I (выход 50%) и желтое маслообразное в-во, которому на основании ИК-спектра приписана ф-ла 1,3-дифенилбутандиона-1,2 (V). Авторы считают, что раскрытие окисного цикла протекает с сохранением конфигурации через четырехчленный переходный комплекс, а образование окиси из хлоргидрина под действием OCH_3^- включает вальденовское обращение. Способность I и II реагировать с сохранением конфигурации обязана тому, что С-атом рвущейся С—О-связи соединен с C_6H_5-группой. Отмечено, что сохранение конфигурации при образовании III и IV может быть также объяснено механизмом, в котором протонированная молекула эпоксида изомеризуется с инверсией в промежуточный ион (VI), который присоединяет

VIIа R=COC₆H₅, R'=H
VIIб R=H, R'=COC₆H₅

Cl^-, превращаясь с вторичной инверсией в III или IV. Сравнительно большой выход хлоргидрина при р-ции III с OCH_3^- объясняется благоприятствующей этой р-ции *транс*-ориентации групп C_6H_5 и C_6H_5CO в переходном состоянии (VIIа). В случае IV *цис*-расположение этих групп (VIIб) препятствует этой р-ции и делает более легким элиминирование HCl с образованием V по схеме (VIII). III образуется из I с выходом 70%, т. пл. 97—98°. IV получен из II с выходом 84%, т. пл. 100—101°. И. Моисеев

11592. Стереоспецифичное *цис*-эпоксидирование циклических аллильных спиртов. Хенбест, Вильсон (Stereospecific *cis*-epoxidation of cyclic allylic alcohols. Henbest H. B., Wilson R. A. L.), Chemistry and Industry, 1956, № 26, 659 (англ.)

Исследовано окисление надкислотами циклогексен-1-ола-3 (I) и четырех аллильных циклогексенолов стероидного строения. Установлено, что в каждом случае окисления спиртов главным продуктом окисления является *цис*-эпоксид. Окисление других аллильных производных циклогексена (II) (ацетокси, метокси, хлор) приводит главным образом к *транс*-эпоксидам, при окислении ацетата I образуется лишь 19% *цис*-изомера. Относительные скорости р-ции окисления (при принятом для II значении 100) составляют: I 55, метиловый и этиловый эфир I 7. Стереоспецифичность р-ции объясняется преимущественным приближением молекулы надкислоты к двойной связи с *транс*-стороны к аллильному заместителю (исключая спирты). В случае спиртов, благодаря образованию водородной связи между водородом ОН-группы I и О к-ты, облегчается приближение перкислоты в *цис*-положение и возрастает по сравнению с алкоксипроизводным скорость р-ции. Общее снижение скорости р-ции при введении в II ОН- и RO-групп объясняется электронно-притягивающим влиянием этих групп. Предполагается, что р-ция протекает через активированный комплекс, предложенный ранее (РЖХим, 1956, 50616) для окисления олефинов надкислотами. И. Моисеев

11593. Изомеризация моноолефиновых углеводородов при действии амида кальция. Гостунская И. В., Тюнькина Н. И., Казанский Б. А., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 3, 473—476

Изучена изомеризация 2- и 3-метилбутена-1 (I и II) гексена-1 (III), 2,3-диметилбутена-1 (IV), 2,3-диметилбутена-2,2,5-диметилгексена-2 при 70° и 2,5-диметилгексена-3 при 120° под действием $Ca(NH_2)_2$. Изучение продуктов изомеризации показало, что двойная связь перемещается как от края цепи к центру, так и от центра к краю, причем в смеси изомеров преобладает изомер с наибольшей степенью замещения при двойной связи. III изомеризуется быстрее, чем IV. С уменьшением степени замещения аллильного углерода увеличивается скорость изомеризации (I изомеризуется в 2-метилбу-

теп-2 быстрее, чем II). Авторы предполагают, что р-ция идет через промежуточное образование карбаниона по схеме (где М — металл): $RCH_2CH = CH_2 + MNH_2 \rightarrow$ $\rightarrow [RC^- HCH = CH_2]MN^+H_3 \rightarrow [RCH = C\overline{H}\overline{C}H]MN^+H_3 \rightarrow$ $\rightarrow RCH = CHCH_3 + MNH_2$. З. Парнес

11594. Электронная интерпретация механизмов органических реакций. XIV. Реакционная способность производных *n*-толуолсульфонамида. Мураками, Насима. XV. Изменение удельной электропроводности в ходе органической реакции. Мураками, Сасаки. XVI. Термическое разложение серебряных солей карбоновых кислот. Мураками, Фукумото (Electronic interpretation on the organic reaction mechanisms. XIV. The reactivity of derivatives of *p*-toluenesulfonamide. Murakami Masuo, Nashima Takeo. XV. The variation of electric conductivity during the organic reaction. Murakami Masuo, Sasaki Yasuo. XVI. Thermal decomposition of the silver salts of carboxylic acids. Murakami Masuo, Fukumoto Tsugo), Mem. Inst. Sci. Ins. Research Osaka Univ., 1953, **10**, 175—180, 181—185, 186—189 (япон.)

Сообщение XIV. Сравнение реакционной способности *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NRCl$ (I R = CH_3, OCH_3, Cl) и кислотности *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NRH$ (II R = H, CH_3, $N(CH_3)_2$, OCH_3) указывает, что неподеленная электронная пара на соседнем атоме не препятствует катионному расщеплению. II (R = H) получен из *n*-CH_3-$C_6H_4SO_2Cl$ (III) и $(NH_4)_2CO_3$, т. пл. 136° (из водн. сп.). III и $CH_3NH_2 \cdot HCl$ при обработке пиридином дают II(R = CH_3), т. пл. 77—78° (из сп.); аналогично III и $CH_3ONH_2 \cdot HCl$ дают II (R = OCH_3), т. пл. 113° (из CCl_4); III и $(CH_3)_2NNH_2 \cdot HCl$ дают II (R = $N(CH_3)_2$), т. пл. 79° (из CS_2). При обработке NaOCl II (R = CH_3) дает I (R = CH_3), т. пл. 80°; II (R = OCH_3) дает I (R = OCH_3), т. пл. 80°; II (R = $N(CH_3)_2$) дает III. I(R = Cl) получен из II (R = H) и хлорной извести. Р-ция I + $C_6H_5NH_2 \rightarrow$ I + *n*-$ClC_6H_4NH_2$ изучена в р-ре $C_2H_5OH + CH_3COOH$ (1 : 1) в присутствии CH_3COONa как буфера. Для I получены следующие результаты (перечисляются R, время в минутах для протекания р-ции на $^1/_3$, константа скорости в $мин^{-1}$): CH_3, 8,5, 0,047; OCH_3, 120, 0,19; Cl, 0,6, быстро. Порядок активности II в 0,04 *M* р-ре определялся потенциометрически (указаны R и потенциал): H, 0,186 *в*; CH_3, 0,205 *в*; $N(CH_3)_2$, 0,156 *в*; OCH_3, 0,124 *в*. Полученные данные указывают на то, что порядок изменения силы к-т согласуется с величиной индуктивного эффекта. Противоречие между кинетич. данными и величиной кислотности объясняется тем, что р-ция I с $C_6H_5NH_2$ является двухстадийным процессом: $I + H^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} n\text{-}CH_3C_6H_4 - N^+RCl$ (IV); $IV + C_6H_5NH_2 \xrightarrow{k_3} II + n\text{-}ClC_6H_4NH_2$. В случае I(R = OCH_3) $k_2 \gg k_3$ и скорость $\cong (kk_3\ [H^+]/k_2)\cdot[I]\cdot([C_6H_5NH_2])$. Принимая, что k_2 и k_3 достаточно велики для I (R = OCH_3) и несмотря на то, что $k_3[I\ (R{=}OCH_3)] > k_3[I(R = CH_3)]$, все же большая величина k_2 [I (R = OCH_3)] вызывает замедление скорости р-ции в случае I (R = OCH_3).

Сообщение XV. Измерено изменение электропроводности в ходе р-ции спиртов и PCl_5 в C_6H_6. Полученные данные указывают на образование в ходе р-ции ионов $[ROPCl_3]^+Cl^-$.

Сообщение XVI. 3 *г* CH_3COOAg (V) и 20 *мл* $C_6H_5CH_3$ нагревают в запаянной трубке 14 час. при 230°. Образуется зеркало и происходит газообразование. $(CH_3CO)_2O$ при этом не образуется. CH_3COOH выделен в виде Na-соли. В сходных условиях 3 *г* $C_6H_5CH_2COOAg$ (VI) дает 0,2—0,3 *г* C_6H_5CHO и 0,3—0,5 *г* $C_6H_5CH_2COOH$. В отсутствие р-рителя 17 *г* VI нагревали 5 час. при 230°, образовалось 0,7 *г* C_6H_5CHO, 1,2 *г* C_6H_5COOH и два неидентифицированных в-ва, т. пл. 102—103° (из бзл.) и 169—170° (из хлф.). При нагревании смеси 1 *г* тетралина и 3 *г* V 5 час. при 230° в запаянной трубке не происходило выделения газа; образуется 1 *г* нафталина и CH_3COOH (выделена в виде 0,7 *г* CH_3COONa). 5 *г* C_6H_5COOAg и 2,05 *г* C_6H_5OH дают 0,1 *г* $C_6H_5COOC_6H_5$, т. пл. 67°. Авторы постулируют свободнорадикальные механизмы р-ций.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 10, 6864—6865. L. Zeldin

11595. Электронная интерпретация механизмов органических реакций. XVII. Реакционная способность хлоралкилфосфатов. Мураками, Насима. XVIII. Разложение N-нитрозоацетамида. Мураками, Акаги. XIX. Реакционная способность и строение эфедрина. Мураками, Фукумото (有機反應機構の電子說的研究. 第17報. クロルアルキルホスフェートの反應性について. 村上增雄, 楽嶋健夫. 第18報. N-ニトロソアセトアミドの分解反應について. 村上增雄, 赤木甲彥. 第19報. エフエドリンの空間配列と反應性について. 村上增雄, 福元次夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 4, 443—447; № 5, 532—535; **76**, № 3, 270—274 (япон.)

Сообщение XVII. Скорость р-ции между $Cl(CH_2)_n$-OPO_3Ba (I) и $Hg(NO_3)_2$ по схеме: $2\,I + Hg(NO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow 2HO(CH_2)_nOPO_3Ba + HgCl_2 + 2HNO_3$ повышается в порядке I ($n = 2$), I ($n = 3$), I ($n = 4$) ($K \cdot 10^{-4}$ *л моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$ при 61,45 ± 0,05° равны соответственно 7,25; 152 и 1300). Аналогичное повышение отмечается по литературным данным также для $Br(CH_2)_nOC_2H_5$ и $Cl(CH_2)_nOH$, однако в этих случаях увеличение скорости при переходе от $n = 3$ к $n = 4$ значительно ниже чем в случае I. Это объясняется возможностью установления для I ($n = 3$) шестичленной структуры (*A*), а для I ($n = 4$) — пятичленной

Cl, CH_2, CH_2—O, CH_2—O, P, O^-, O^- *A*; Cl, CH_2—CH_2, CH_2—CH_2, O—$PO_3^{\,-}$ *Б*

(*Б*). К 3,1 *г* $POCl_3$ при охлаждении по каплям добавляют 1,6 *г* этиленхлоргидрина, перемешивают 1 час, нагревают при 100—110° 0,5 часа, выливают на лед, удаляют Cl^- (Ag_2CO_3), к фильтрату добавляют баритовой воды (до окраски по фенолфталеину), удаляют избыток Ba током CO_2, фильтрат упаривают, получают I ($n = 2$), выход 60%. Аналогично из 2,6 *г* этиленбромгидрина получено 1,2 *г* $Br(CH_2)_2OPO_3Ba$. К 14 *г* пропиленбромгидрина в 5 *мл* CH_3OH добавляют по каплям р-р 12 *г* CH_3COOK в 80 *мл* CH_3OH, кипятят 6 час., разгонкой выделяют ацетат (II), выход 52%, т. кип. 90—98°/15 *мм*. К 5,9 *г* II добавляют по каплям 7 *г* $SOCl_2$ (охлаждение льдом), перемешивают 2 часа при обычной т-ре 1,5 часа при 70°, разгонкой выделяют γ-хлорпропанацетат (III), выход 47%, т. кип. 61—70°/15 *мм*. 3,2 *г* III, 1,5 *г* 0,8 н. метанольного HCl нагревают 20 мин. на водяной бане, разгонкой выделяют пропиленхлоргидрин, выход 58,5%, т. кип. 60—62°/15 *мм*. 6,2 *г* пропиленбромгидрина, 3,5 *г* K_2CO_3 и 60 *мл* воды кипятят 5,5 часа, упаривают в вакууме до 10 *мл*, фильтруют, растворяют в спирте, разгонкой выделяют триметиленгликоль, выход 59%, т. кип. 95—103°, из него получают триметиленхлоргидрин. Аналогично I ($n = 2$) получают I ($n = 3$), выход 40%, и I ($n = 4$), выход 40%.

Сообщение XVIII. С целью выяснения механизма разложения N-нитрозоацетамида определена скорость разложения $C_6H_5(CH_2)_nN(NO)COCH_3$ (IV) при нагревании в C_6H_6 (даны *n*, т-ра разложения, $k \cdot 10^3$ $мин^{-1}$): n = 0,25, 10,3; 35,5. 37,6; 45, 110; 1,60, 0,52; 70, 1,76; 78, 4,69;

$n=2$, 60, 0,761; 70, 2,58; 78, 5,90; $n=3$, 60, 0,757; 70, 1,90; 78, 5,23; $CH_3CH_2CH_2N(NO)COCH_3$ (**V**), 70, 2,19; 90, 23,1; $C_6H_5CH_2CH(CH_3)N(NO)COCH_3$ (**VI**), 50, 15,2; 60, 42,5, 70; 105. Энергии активации р-ции разложения составляет (*кал. моль*$^{-1}$) для **IV** при $n = 0$ 22,26; $n = 1$, 28,0; $n = 2$, 26,5; $n = 3$, 28,6, для **V** 29,1, для **VI** 21,2. Продуктом разложения **IV** ($n = 0$) является дифенил; в случае **VI** после разложения (C_6H_6, 70°) выделен метиловый эфир 1-метил-1-фенилметилуксусной к-ты; в случае **IV** ($n = 2$) получен $C_6H_5CH_2CH_2OCOCH_3$. На основании этих результатов авторы считают правильным механизм разложения по схеме $RN(NO)COCH_3 \rightarrow [RN^+ = NOC(CH_3)\ O^-] \rightarrow R\cdot + N_2 + \cdot OCOCH_3$. Для **IV** ($n = 1$ и 2) обсуждены возможные резонансные структуры. Через р-р 5 *г* ацетанилида в 15 *мл* лед. CH_3COOH пропускают ток N_2O_3, выливают в воду, получают 6 *г* **IV** ($n = 0$), т. пл. 51°. Аналогично получены (даны в-во, выход в *г* (из *г* исходного), т. пл. в °C): **IV** ($n = 1$) CCl_4, 1,8 (из 2), —; **IV** ($n = 2$), 2,4 (из 2), 40—40,5 (из петр. эф.); **IV** ($n = 3$), 2 (из 2), —; **V**, 1,6 (из 2) —; (—)-N-нитрозо-(1-метил-2-фенилэтил)-ацетамид, 2,1 (из 2), —.

Сообщение XIX. Скорость р-ции (—)-1-хлор-1-фенил-2-метиламинопропанола (**VII**) и DL-φ-1-хлор-1-фенил-2-метиламинопропанола (**VIII**) с водн. р-ром $AgNO_3$ при 30° одинакова, что указывает на отсутствие превращения **VII** в **VIII** или обратно в этих условиях. Со спирт. р-ром KOH **VII** реагирует уже при —10,8° ($k_2 \cdot L$ 0,92 моль$^{-1}$ мин$^{-1}$), **VIII** вступает в р-цию только при 25° (k_2L 0,44 моль$^{-1}$ мин$^{-1}$) и дает при этом замещенный этиленимин, выделенный и идентифицированный в виде пикрата. В случае **VII** при ведении р-ции при 30° (1,5 часа) образуется полимер, одновременно удается констатировать образованием непредельного соединения. Такое поведение **VII** и **VIII** подтверждает принятые для них конфигурации. На основании ИК-спектра 2-имино-3,4-диметил-5-фенилоксазолидину (**IX**), полученному из эфедрина (**X**) (Fodor G., Koszka K., J. Chem. Soc., 1952, 850), придана структура *цис*, **IX**, полученному из φ-эфедрина (**XI**) *транс*, что согласуется с конфигурациями, принятыми для **X** и **XI**. Наконец, структура **X** и **XI** подтверждается тем, что превращение φ-N-ацетилэфедрина в φ-О-ацетилэфедрин под влиянием 0,04 н. HCl в ацетоне проходит в 10 раз быстрее, чем превращение N-ацетилэфедрина в О-ацетилэфедрин.

Л. Яновская

11596. Гомолитическое ароматическое замещение. Часть XI. Фенилирование толуола, этилбензола и изопропилбензола. Хей, Пенджилли, Вильямс (Homolytic aromatic substitution. Part XI. The phehylation of toluene, ethylbenzene, and isopropylbenzene. Hey D. H., Pengilly B. W., Williams Gareth H.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1463—1475 (англ.)

В продолжение работ по определению влияния алкилгруппы на реакционную способность алкилбензолов (РЖХим, 1956, 39056) исследована р-ция фенилирования толуола (**I**) (см. также РЖХим, 1956, 50610), этилбензола (**II**) и изопропилбензола (**III**) перекисью бензоила в отсутствие р-рителя при 80° и в присутствии нитробензола и пиридина. Относительные кол-ва продуктов, образовавшихся в результате атаки радикала $C_6H_5\cdot$ на боковую цепь и на ядро алкилбензола (определено ИК-спектроскопией), составляет (в % по весу): **I**, 13, 87; **II**, 55, 45; **III**, 60,5. 39,5; *трет*-бутилбензол (**IV**), 0, 100. Реакционная способность β-атома H в боковой цепи очень мала, а реакционная способность α-атома H возрастает по мере увеличения степени метилирования в α-положении. По ИК-спектрам было определено также соотношение изомеров при фенилировании ядра. Относительные скорости этой р-ции, сравнительно с бензолом, равны (перечислены в-во, скорости р-ции в орто-, мета- и пара-положении): **I**, 3,5 1,0, 1,4; **II**, 1,97, 1,04, 1,41; **III**, 0,81, 1,1, 1,41; **IV**, 0,63, 1,28, 1,41. Полученные данные указывают на наличие пространственных затруднений, замедляющих замещение в орто-положении к *изо*-C_3H_7-группе, и на то, что при отсутствии пространственных факторов (пара-положение) скорость р-ции не зависит от природы алкилгруппы. Это может быть объяснено либо крайне незначительным влиянием β-CH_3-групп вследствие их удаленности от ядра и отсутствия сопряжения между ними и ядром, либо тем, что удаление α-H-атомов компенсирует слабое активирующее действие β-CH_3-группы. Авторы считают более вероятным второе предположение. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 11735.

Г. Балуева

11597. Металлоорганические соединения щелочных металлов. Часть VI. Доказательства образования свободных алкильных радикалов при некоторых реакциях Вюрца. Гомолитические реакции между алкиллитий-соединениями и галоидными алкилами. Брайс-Смит (Organometallic compounds of the alkali metals. Part VI. Evidence for the formation of free alkyl radicals during certain Wurtz reactions. Homolytic reactions between alkyl-lithium compounds and alkyl halides. Bryce-Smith D.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1603—1610 (англ.)

В продолжение предыдущих работ по образованию свободных алкильных радикалов в р-циях органич. соединений щел. металлов (см. часть V, РЖХим, 1956, 12943) изучена р-ция *н*-C_4H_9X (X=Cl, Br, J) с Li, Na, K и *н*-C_4H_9Li (**I**) в среде изопропилбензола, дающего при наличии свободных радикалов $C_4H_9^{\cdot}$ 2,3-диметил-2,3-дифенилбутан (**II**). При р-ции *н*-C_4H_9J с щел. металлом (M) при 130° тенденция к образованию $C_4H_9^{\cdot}$ уменьшается в порядке $Li > Na > K$ В р-ции **I** с *н*-C_4H_9X при 95° выход **II** почти не зависит от природы X. Появление свободных алкильных радикалов в большей степени имеет место в р-циях типа $RM + RX \rightarrow 2R^{\cdot} + MX$, чем в р-циях типа $RX + M \rightarrow R^{\cdot} + MX$. Состав продуктов р-ции (определяли **II**, октан, бутан, бутилен) указывает на незначительность роли свободных алкильных радикалов в образовании обычных для р-ции Вюрца продуктов соединения и диспропорционирования. При р-ции **I** с J_2 свободные радикалы возникают в результате взаимодействия образующегося C_4H_9J с избытком **I**. При проведении р-ции *н*-C_4H_9Br с **I** в C_6H_6 ИК-спектроскопией показано наличие в продуктах р-ции бутилбензола и отсутствие дифенила.

Г. Балуева

11598. Механизм фторирования. I. Окисление трихлор- и тетрахлорэтилена, промотированное фтором. Миллер, Дитман (The mechanism of fluorination I. Fluorine sensitized oxidation of trichloro- and tetrachloroethylene. Miller William T., Jr, Dittman Albert L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2793—2797 (англ.)

С целью подтверждения радикального характера р-ции элементарного фтора с олефинами исследовано влияние добавки O_2 на фторирование трихлор-(**I**) и тетрахлорэтилена (**II**) при 0°. Состав продуктов р-ции показывает, что фтор промотирует окисление **I** и **II** до галоидоангидридов к-т. Процесс окисления носит цепной характер; основные р-ции могут быть изображены следующей схемой (для **II**). $\mathbf{II} \xrightarrow{ClO\cdot} CCl_3COCl$; $\mathbf{II} \xrightarrow{F} \cdot CCl_2FCCl_2 \xrightarrow{O_2} CCl_2FCOCl + ClO\cdot$. Подобный тип р-ций с F_2, в котором связь —C=C— действует как восстановитель, несущий один электрон, предлагается использовать как новый метод получения радикалов в р-циях между стабильными молекулами.

Г. Балуева

11599. Органические перекиси. Часть VI. Стереохимическое исследование синтеза и реакций 1-фенилэтил-

гидроперекиси. Дейвис, Фелд (Organic peroxides. Part VI. A stereochemical investigation of the preparation and reactions of 1-phenylethyl hydroperoxide. Davies Alwyn G., Feld R.), J. Chem. Soc., 1956, March, 665—670 (англ.)

Авторы продолжают изучение р-ции окисления оптически активных спиртов до перекисей и восстановления последних до спиртов (см. часть V, РЖХим,1956, 39442). В результате окисления (+)-1-фенилэтанола (**I**) 90%-ной H_2O_2 в присутствии H_2SO_4 была получена (—)-1-фенилэтилгидроперекись (**II**), причем отношение углов вращения α**II**/α**I** колебалось в пределах —0,069— —0,146 в зависимости от условий окисления. **II** в условиях р-ции рацемизуется медленно. **II** была восстановлена до (—)-спирта (**III**) различными восстановителями, причем α**III**/α**II** было постоянным в пределах ошибки опыта, в то время как α**III**/α**I** колебалось в пределах —0,019— —0,036. Алкилированием **II** трифенилметанолом (**IV**) получена 1-фенилэтилтрифенилметилперекись (**V**), которая восстанавливается в **III** Zn в CH_3COOH. Приведена таблица методов восстановления **II** и **V**. Указаны исходная перекись, восстановитель, α**III**/α**II**: **II**, Na_2SO_3, +0,29 и +0,31; **II**, $LiAlH_4$, +0,25; **II**, Zn-CH_3COOH, +0,28; **II** $SnCl_2$, +0,32; **II**, $C_7H_7SO_2Na$, +0,33; **II**, H_2/Pt, +0,28; **V**, Zn-CH_3COOH, +0,28. Постоянство α**III**/α**II** свидетельствует, по мнению авторов, о 100%-ном сохранении конфигурации 1-фенилэтильного радикала во время восстановления. Таким образом, алкилкислородная связь не нарушается. Это было подтверждено восстановлением **II** $Na_2SO_3^{18}$ в H_2O^{18}, при котором был получен **III** с нормальным O^{16}. Авторы утверждают, что **II** и **III** имеют аналогичное строение, причем максимум вращения αD *l*-**III** 44,2°, а αD *l*-**II** ~140°. При восстановлении **II** в кислой среде (pH 0 и 1) получен только ацетофенон (**VI**) или (при pH 5) смесь **III** и **VI**. Так как во время восстановления конфигурация **II** сохраняется, авторы утверждают, что рацемизация происходит во время окисления **I** в момент образования промежуточного иона (**VII**): $CH_3CH(C_6H_5)OH \xrightarrow{+H^+} CH_3CH(C_6H_5)O^+H_2$ **VII** $\rightleftarrows H_2O + CH_3C^+H(C_6H_5) \xrightarrow{H_2O_2} CH_3CH(C_6H_5)\ OOH + H^+$. αD были определены в неразб. образцах при 18 и 22° в 1 *дм* трубках. Из 3 *г* **I**, 12 *мл* 90%-ной H_2O_2 и 0,1 *г* конц. H_2SO_4 (1 час при 0° и 5 час. при 20°) получена **II** (продукт взрывоопасен), выход 2,76 *г*, т. кип. 66°/0,5 *мм*. Приведена таблица продуктов окисления **I**. Указаны исходные кол-ва **I** в *г*, αD**I**, выход **II** в *г*, αD**II**, α**II**/α**I**, α**III**/α**I** в %: 2, +43,3°, 1.4, —4.8°, —0,111, —3,5; 2, —43,3°, 1,4, + 5,2°, —0,12, —3,8; 3,5, —41,8°, 3,2, +4,41°, —0,105, —3,3; 2, —41,8°, 1,69, +4,16°, —0,101, —3,1; 1, —41,8°, 0,79, +4,14°, —0,099, —3,1; 5, +14,2°, 4,1, —1,53°, —0,108, —3,4; 4, +14,2°, 3,64, —1,87°, —0,132, —4,2; 2,5, +14,2°, 2,1, —2,05°, —0,144, —4.6; 2,5, +14,2°, 2,1, —1,58°, —0,111, —3,5: 8, +14,2°, 6,4, —1,39°, —0,098, —3,1; 2, +14,2°, 1,4, —0,98°, —0,069, —2,2. Из 1,9 *г* **IV**, 10 *мл* CH_3COOH, 0,1 *г* конц. H_2SO_4, 0,83 *г* **II** ($\alpha^{18}D$ — 1,45°) в 10 *мл* CH_3COOH получено **V**, т. пл. 76—78°, $\alpha^{22}D$ —0,64° (*c* 6.5; $CHCl_3$); **V**, т. пл. 60—63°, $\alpha^{22}D$ —2,63° (*c* 4,6; $CHCl_3$), и рацемич. соединение с т. пл. 85°. Восстановлением **II** (2 *г*, $\alpha^{18}D$ —1,45°) Na_2SO_3 (9 *г*, 70 *мл* H_2O) получен **III**, выход 1,3 *г*, т. кип. 134—137°/120 *мм*, $\alpha^{17}D$ —0,42°, $n^{20}D$ 1,5265. Восстановлением **V** (4,93 *г* $\alpha^{14}D$ —1,21°; *c* 4,9 в $CHCl_3$) цинковой пылью (5 *г*) в 40 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* H_2O (30 мин., 80°) получен **III**, выход 0,92 *г*, т. кип. 90—92°/15 *мм*, $\alpha^{18}D$ —0,52°.

В. Райгородская

11600. Циклические диацилперекиси. II. Реакция перекиси фталоила с *цис*- и *транс*-стильбенами. Грин (Cyclic diacyl peroxides. II. Reaction of phthaloyl peroxide with *cis*- and *trans*- stilbene. Greene Frederick D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2250—2254 (англ.)

Изучено стереоспецифичное взаимодействие перекиси фталоила(**I**) с *цис*- и *транс*-стильбенами (**II** и **III**) при кипячении **I** с **II** или **III** в р-ре CCl_4. При р-ции **I** с **III** получена смесь изомерных соединений А (т. пл. 206—207°) и Б (т. пл. 125—126°). Отношение кол-в А и Б равно 1 : 3. При р-ции **I** с **II** также получена смесь изомерных соединений В (т. пл. 198—199°) и Г (т. пл. 192—193°). Отношение кол-в В и Г равно 3 : 2. Строение А, Б, В и Г выведено на основании изучения ИК- и УФ-спектров, определения мол. веса и изучения продуктов щел. гидролиза. Все полученные соединения устойчивы в условиях р-ции. Р-ция **I** с **II** и **III** в CCl_4 при 80° есть р-ция 1-го порядка как по отношению **I**, так и по отношению **II** или **III**. Общий второй порядок р-ции собюдается для всех изученных конц-ий от 0 до 90%, следовательно, оба циклич. фталата (А и Г) и оба лактона (Б и В) образуются по бимолекулярной р-ции **II** или **III** с **I** или с бирадикалом (**IV**), который, возможно, обратимо образуется из **I**. Фталаты А и Д получаются при фронтальной атаке двойной связи олефина на перекисный мостик **I**. Образование Б и В может происходить при боковой атаке молекулы **I** олефином (схема (а)). Отсутствие *цис*-лактона (В) при взаимодействии **I** с **III** и отсутствие *транс*-лактона (Б) при взаимодействии **I** с **II** приводит к выводу, что либо, если р-ция происходит ступенчато, то замыкание цикла успевает произойти прежде, чем осуществится поворот вокруг С—С связи, либо образование лактонов Б и В происходит при синхронном перемещении электронов, минуя бирадикал типа **V**. По мнению автора, возможен и другой путь образования фталатов (А и Г) и лактонов (Б и В) при взаимодействии бирадикалов соответственно **IV** или **VI** (возможно, образующегося из **IV**) с **II** или **III**. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 7905.

Р. Кудрявцев

11601. Алифатические гидроксиламины. II. Автоокисление. Джонсон, Роджерс, Трапп (Aliphatic hydroxylamines. Part II. Autoxidation. Johnson David H., Rogers M. A. Thorold, Trappe G.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1093—1103 (анг.)

Изучено автоокисление *н*-C_3H_7NHOH, $(C_2H_5)_2NOH$ (**I**), (*н*-$C_3H_7)_2NOH$ (**II**) и (*н*-$C_4H_9)_2NOH$ (**III**) в водно-щел. р-ре или в суспензиях при 20 и 37°.Скорость р-ции определялась по скорости поглощения O_2. При проведении автоокисления диалкилгидроксиламинов (**IV**) в аппарате Варбурга при 37° найдено, что скорость поглощения O_2 зависит от pH, будучи незначительной при pH 7 и заметно ускоряясь в присутствии NaOH. Обычно поглощаются 1,5 атома О на 1 молекулу **V** и, если исходить из этих стехиометрич. кол-в, то р-ция подчиняется ур-нию первого порядка в отношении **IV**. **II** окисляется скорее, чем **I** и **III**, что, возможно, объясняется наличием каталитич. примесей. Индукционный период не отмечается. При проведении автоокисления при 20° и измерения кол-ва поглощенного O_2 с помощью

бюретки найдено, что на 1 молекулу **IV** поглощаются 2 атома O, причем р-ция также протекает по ур-нию первого порядка в отношении **IV**. Скорость поглощения O_2 значительно ускоряется в присутствии каталитич. кол-в Cu или Mn и приостанавливается при добавлении агентов, связывающих эти металлы. Во всех случаях реакционная смесь содержала смесь H_2O_2 и органич. перекисей (не выделены). Как при 20°, так и при 37° результаты не всегда воспроизводимы; они зависят от чистоты O_2 и не зависят от освещения, добавления стеклянной ваты и замены стеклянной посуды на политеновую. CO и SO_2 не оказывают положительного каталитич. действия, наличие β-нафтола и барита заметно ускоряет р-цию. Предполагается, что механизм автоокисления **IV** в значительной мере соответствует ныне принятому механизму автоокисления олефинов. Первичным продуктом р-ции является ион $RCH_2N(O^-)CH_2R$ (**V**), реагирующий затем с H^+ и O_2 с образованием радикалов $RCH_2N(O^{\cdot})CH_2R$ (**VI**) и $HOO^{\cdot}$. **V** и **VI** могут взаимодействовать, образуя **IV** и радикал-ион $RCH_2N(O^-)C^{\cdot}HR$(**VII**), дальнейшие превращения которого зависят от его устойчивости и от условий р-ции. Неустойчивые **VII** отдают катализатору неспаренный электрон, превращаясь в нитрон $RCH_2N(\rightarrow O)=CHR$ (**VIII**). Устойчивые **VII** могут либо реагировать с $HOO^{\cdot}$, образуя гидроперекись $RCH_2N(O^-)CH(OOH)R$ (**IX**), либо присоединять O_2, превращаясь в радикал-ион $RCH_2N(O^-)CH(OO^{\cdot})R$, взаимодействие которого с **V** приводит к **IX** и **VII**. При присоединении радикала $OH^{\cdot}$ (образующегося при взаимодействии металлич. катализаторов с H_2O_2) к **VII** может образоваться гидратная форма **VIII**. Относительную устойчивость **VII** авторы объясняют с помощью теории резонанса. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 15978. Л. Бергельсон

11602. Исследование каталитических реакций. XI. Роль процессов самоокисления при образовании пленок высыхающих масел. Чуреш, Хайош, Деак. XII. Влияние ионообменных смол на реакцию этерификации. Чуреш, Фодор, Хайош (Katalizátoros vizsgálatok. XI. Autoxidácios folyamatok szerepe szárado olaj filmek kialakulásában. Csürös Zoltán, Hajos Zoltán, Deák Gyula. XII. Ioncserélok hatása észterezésre. Csürös Zoltan, Fódor József, Hajos Zoltán), Magyar tudomán. akad. kém. tudomán. osztályának közlemenyei 1953, 3, № 4, 469—485; 501—513 (венг.)

Сообщение XI. Установлено, что при самоокислении C_6H_5CHO в среде $CHCl_3$ скорость поглощения O_2 увеличивается в случае добавления сиккативов, нафтенатов Co (I) и Mn (II). В случае больших кол-в I или II кол-во поглощенного O_2 больше. После поглощения определенного кол-ва O_2 система приходит в равновесие и дальнейшее поглощение O_2 не наблюдается. При самоокислении льняного масла (ЛМ) в присутствии I или II перекисное число (ПЧ) сначала возрастает, затем уменьшается. В присутствии I максимум ПЧ наступает раньше, чем в присутствии II. Наибольшее значение максимума связано с применением определенного оптимального кол-ва сиккатива; в присутствии меньшего или большего кол-в сиккатива значение максимума ПЧ уменьшается. Исследовалось изменение ПЧ для ЛМ при его освещении рассеянным светом, УФ-лучами и при нагревании до 140°. В первом случае наблюдается медленный линейный рост ПЧ. Под действием УФ-лучей ПЧ возрастает быстрее и достигает определенного максим. значения. В случае нагревания аналогичный максимум достигается еще быстрее, после чего ПЧ быстро падает; в этом случае значение максимума меньше, чем в случае облучения УФ-лучами. У вареной олифы, приготовленной с применением II при облучении рассеянным светом, рост ПЧ начинается лишь после продолжительного индукционного периода, после чего ПЧ резко возрастает до достижения максимума, а затем падает. Под действием УФ-лучей ПЧ олифы резко возрастает до достижения максимума, значение которого больше, чем в предыдущем случае; после максимума ПЧ весьма быстро падает. В этом случае максимум достигается быстрее, чем в случае ЛМ, и процесс разложения перекисей также происходит быстрее, чем у ЛМ. При нагревании до 140° наблюдается весьма быстрое разложение перекисей, содержащихся в исследуемой олифе. У вареной олифы максимум ПЧ достигается значительно раньше, чем в случае олифы, приготовленной на холоду с применением того же сиккатива, однако в случае вареной олифы значение максимума ПЧ намного меньше. В начальный период высыхания ЛМ цепной процесс самоокисления играет значительную роль. По мере прогрессирования высыхания самоокисление отодвигается на второй план и наступает разложение перекисей, что, вероятно, связано с установлением связей между активированными молекулами масла. Это подтверждает ранее предложенный механизм высыхания (Powers P. O. и др. Ind. Eng. Chem., 1951, **33**, 1257). В отношении механизма действия сиккативов установлено, что они способны катализировать р-цию образования и разложения перекисей.

Сообщение XII. На примере р-ции фталевого ангидрида с бутанолом исследовалось влияние на р-цию этерификации фракций различной степени дисперсности и катионообменной смолы фенолсульфокислотного типа марки Вофатит КС. Активность катализатора (кол-во титруемых КОН кислотных групп) возрастает по мере увеличения степени дисперсности до определенного предела, после которого дальнейшее увеличение степени дисперсности не оказывает заметного влияния на активность. Скорость р-ции возрастает по мере увеличения кол-ва применяемого катализатора до определенного оптимального кол-ва; при применении бо́льших кол-в катализатора скорость р-ции падает. При увеличении степени дисперсности катализатора его каталитич. действие (конечная степень превращения) уменьшается, за исключением тех случаев, когда катализатор высокой степени дисперсности подвергается активации после измельчения. При помощи ионообменных смол можно достигнуть той же степени превращения, как и при помощи эквимолекулярного кол-ва H_2SO_4, но медленнее, чем в случае H_2SO_4. Для активации катализатор обрабатывают разб. H_2SO_4 при перемешивании (~20°). Высушивание катализатора (60°) до постоянного веса отрицательно сказывается на его каталитич. свойствах, поэтому его применяют в воздушносухом состоянии. Сообщение X см. РЖХим, 1955, 28809. Г. Влэдуц

11603. Механизм расщепления фенил-*трет*-бутилкарбинола хромовой кислотой. Хамптон, Лео, Уэстхеймер (The mechanism of the cleavage of phenyl-*t*-butylcarbinol by chromic acid. Hampton John, Leo Albert, Westheimer F. H.), J. Amer. Chem., Soc., 1956, **78**, № 2, 306—312 (англ.)

Показано, что хромовая к-та действует на 1-фенил-2,2-диметилпропанол-1 (I) согласно ур-ниям (*1*) и (*2*):

$$3C_6H_5COC(CH_3)_3\ (\mathbf{II}) + 2Cr^{3+} + 8H_2O \xleftarrow{1} \{3C_6H_5CH(OH)\text{-}C(CH_3)_3 + 2HCrO_4^- + 8H^+\} \xrightarrow{2} 3C_6H_5CHO\ (\mathbf{III}) + 3C(CH_3)_3\text{-}OH\ (\mathbf{IV}) + 2Cr^{3+} + 5H_2O.$$

Исследована кинетика суммарного процесса в 86,5%-ной CH_3COOH и определены выходы продуктов р-ции в зависимости: 1) от конц-ии исходных реагентов, 2) кислотности среды (в присутствии $HClO_4$ при 0° и 25°), 3) присутствия ионов Mn^{2+} и Ce^{3+}, а также 4) влияния замещения H на D у α-атома углерода **I**. Найдено, что преобладание р-ции 1 или 2

зависит от условий проведения процесса. Высокие выходы II (до 95%) получены в присутствии Mn^{2+} и Ce^{3+} или в конц. р-рах H_2CrO_4 (0,5—1,0 *моля*). Для увеличения выходов III и IV р-цию надо вести в отсутствие Mn^{2+} или Ce^{3+} и в разведенных р-рах H_2CrO_4 (0,005 *моля/л*). Максим. выходы III и IV 67%. 1-дейтеро-1-финил-2,2диметилпропанол-1(Ia)дает несколько более высокие выходы III и IV, чем I. Для скорости восстановления H_2CrO_4 (по спектрофотометрич. данным и с помощью титрования) получено следующее кинетич. ур-ние: $d[CrO_3]/dt = k_3$ [I] $[HCrO_4^-]$ $[H^+]$. Отношение скоростей р-ции окисления и расщепления I и Ia $k_H / k_D = 12$ при 0° и 9 при 25°, т. е. стадией, определяющей скорость окислительно-восстановительного процесса, является окисление I или Ia в II по C — H и C — D связям. Исходя из приведенных выше данных авторы приходят к выводу о том, что механизм р-ции I аналогичен механизму окисления $(CH_3)_2CHOH$ хромовой к-той (Westheimer F.H. с сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 73, 4383, 4387). Р-ция (2) не может идти за счет прямой атаки $HCrO_4^-$ на I, но происходит, по мнению авторов, благодаря действию возникших в ходе р-ции неустойчивых соединений Cr^{4+} или Cr^{5+} и предлагают следующую схему этого процесса: $HCrO_4^- + ROH +$ $+ H_3O^+ \overset{K}{\rightleftarrows} ROCrO_3H + 2H_2O$, $ROCrO_3H + H_2O \xrightarrow{k_1} HCrO_3^- +$ $+ II + H_3O^+$, $HCrO_3^- + HCrO_4^- + H_2O \xrightarrow{k_2} 2H_2CrO_4^-$, $H_2CrO_4^- + ROH \xrightarrow{k_3} Cr^{3+} + III + IV$, $HCrO_4^- + H_2CrO_4^- +$ $+ ROH \xrightarrow{k_4} HCrO_4^- + Cr^{3+} + II$, где ROH = I. Влияние ионов Mn^{2+} и Ce^{3+} объясняется их восстанавливающим действием на Cr^{4+} или Cr^{5+}, в отсутствие которых р-ция (2) не идет. В присутствии Ce^{3+} и CH_3COONa на 1 моль восстановленной H_2CrO_4 образуется 1 *г-атом* Ce^{4+}: $HCrO^- + Ce^{3+} \rightarrow Cr^{3+} + Ce^{4+}$. $C_6H_5CD(OH)C(CH_3)_3$ синтезирован восстановлением $C_6H_5COC(CH_3)_3$ $LiAlD_4$, выход 75%. Содержание D 6,1—6,3 ат. %. А. Рекашева

11604. Реакция алифатических аминов с безводным $FeCl_3$. Добенек, Ленерер (Reaktion aliphatischer Amine mit wasserfreiem $FeCl_3$. Dobeneck H. V., Lehnerer W.), Angew. Chem., 1956, 68, № 16, 519—520 (нем.)

Подобно Ar_2NH и Ar_3N (Schneider W. и др., Ber., 1921, 54, 2285) вторичные и третичные алифатич. амины, кроме $(CH_3)_2NH$ и $(CH_3)_3N$, образуют при окислении $FeCl_3$ амминиевые соли. Р-ция легко протекает с аминами, не имеющими других функциональных групп. При действии $FeCl_3$ в абс. эфире на $(н\text{-}C_3H_7)_2NH$ (I) в эфире (<0°) смесь окрашивается в темно-фиолетовый цвет, который при прибавлении воды исчезает. В р-ре обнаружен Fe^{2+}. В более полярных р-рителях р-ция не идет. Авторы полагают, что на первой стадии р-ции происходит дегидрирование амина при C-атомах, соседних с N: из I образуется 1-пропиламинопропен-1 (II), который отдает 1 электрон и переходит в радикал-катион. II с водой дает 2-(1-пропиламинопропен-1-ил)-2-(пропиламино)-пропиловый эфир. Аналогичной р-цией с производными индола получены соответствующие кристаллич. эфиры, которые в кислой среде разлагаются с образованием оксиндола. Р-ция предложена как качеств. проба на R_2NH и R_3N в смеси с RNH_2 (R = алкил). В. Райгородская

11605. В порядке дискуссии. Замечания к публикациям А. Н. Титова и Ф. Л. Макляева. Шилов Е. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 8, 2365—2367

Автор указывает, что предложенная Титовым А. И. и Макляевым Ф. Л. (см. РЖХим, 1955, 16232; 1956, 25523, 25524, 28881) теория «сопряженных р-ций присоединения галоидов» соответствует ранее известной тримолекулярной донорно-акцепторной схеме смешанных присоединений. М. В.

11606 К. Теоретические основы органической химии. Том 1. Изд. 8-е, перераб. Хюккель (Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Bd 1 (8. stark umgearb. Aufl. Hückel Walter. Leipzig. Akad. Verl. Ges., 1956, XVI, 851 S., ill., 24.—ДМ) (нем.)

11607 К. Энциклопедия органической химии. Серия 3. Конденсированные карбоциклические соединения. Ред. Радт. Том. 12 В. Нафталин. А. Соединения, содержащие одно нафталиновое ядро. Сульфокислоты, SO_3H-группа в боковой цепи, одна SO_3H-группа в ядре. Том 14, дополнение. Стероиды; замещенные монокси- и полиоксисоединения. Ред. Георг (Encyclopedia of organic chemistry. Series 3: Carboisocyclic condensed compounds. Ed. Radt F. New York, Elsevier; London, Cleaver-Hume Press. Vol. 12 B Naphthalene : A : Compounds containing one naphthalene nucleus. Sulphonic acids, SO_3H in side chain, one SO_3H in the nucleus. 1955, [1956] xlvi, 4841—5686, 64 pp., ill., 21 Ł. 10 sh. Vol. 14. Supplement. Steroids: substituted monohydroxyl compounds, polyhydroxyl compounds. Ed. Georg A. 1956, xl, 1869 s—2214 s, 37 pp., ill., 12 Ł. 10 sh.) (англ.)

11608 К. Химия соединений углерода. Современное расширенное руководство. Том 3. Часть Б. Ароматические соединения. Ред. Родд (Chemistry of carbon compounds. A modern comprehensive treatise. Vol. 3. Part B. Aromatic compounds. Rodd E. H. Amsterdam — London — New York — Princeton, Elsevier Publ. Co., 1956, xx, pp. 687—1669) (англ.)

11609 К. Краткий курс органической химии. Новое изд., испр. Ньюбери (A concise organic chemistry. New. ed rev. Newbury Norman Frederick. London, Harrap, 1956, 190 pp., ill., 6 sh.) (англ.)

11610 К. Введение в органическую химию с некоторыми главами по биохимии. Изд. 3-е. Уэртхейм, Джески (Introductory organic chemistry, with certain chapters of biochemistry. 3rd ed. Wertheim Edgar, Jeskey Harold. New York—London, McGraw-Hill, 1956, iii, 476, pp., ill., 41 sh. 6 d.) (англ.)

11611 К. Химия. Органическая химия. Горючее. Пастурьо, Линьон (Chimie, chimie organique, combustibles. Dastouriaux L., Lignon J. Paris, Delagrave, 1955, 256 p., ill.) (франц.)

11612 К. Органическая химия в вопросах и ответах. Изд. 5-е, перераб. Брандт (Organische Chemie in Frage und Antwort. 5. durchges. Aufl. Brandt Else. Leipzig, Barth, 1956, 115 S., 4. 25 DM) (нем.)

См. также: Строение органич. соед. 10833, 10858, 10888, 10889, 10901, Реакционная способность 11232, 11234. Механизмы и кинетика р-ций 10827, 10857, 11215—11218, 11220—11223, 11225, 11226, 11228—11231, 11233, 11234, 11236—11240, 11294, 11304—11306, 11308, 11309, 11311, 11444, 11456, 11464, 11467, 12946. Др. вопр. 10794

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, И. Ф. Луценко*

11613. Оксосинтез. Лемке (La synthèse Oxo. Lemke H.), Rev. franç. corps gras, 1956, 3, № 7, 517—524 (франц.)

Популярный обзор. М. А.

11614. **Каталитическое действие смеси ионообменников.** Мастальи (Action catalytique des échangeurs mélangés l'un à l'autre. Mastagli Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 8, 1031—1034 (франц.)

Показано, что применение смеси катионо- и анионообменников катализирует, независимо друг от друга, соответствующие р-ции. Так, из 40 *г* паральдегида (I) и 50 *г* $CH_3COOC_2H_5$ (II) в присутствии 15 *г* катионообменника (сульфокислота полистирола) (III) и 15 *г* анионообменных смол (четвертичные аммониевые основания) (IV) получено после 12 час. нагревания и перегонки немного CH_3CHO (V), ацетона, C_2H_5OH и 25 *г* этилового эфира 1,3-диметилциклогексен-3-он-5-карбоновой-2 к-ты (VI), т. кип. 144—145°/12 *мм*, $n^{17}D$ 1,482. В этом случае III сперва катализирует деполимеризацию I в V, затем IV катализирует конденсацию V и II, а смесь III и IV —циклизацию полученного в-ва в диэтиловый эфир 2,4-диметилциклогексанол-4-он-6-дикарбоновой-1,3 к-ты и затем после отщепления воды и CO_2 — образование VI. В тех же условиях из I (200 *г*) и смеси II и III (по 60 *г*) получено 50*г* $CH_3CH=CHCHO$ (VII), 30 *г* ацетальдоля и 44 *г* V; из I (44 *г*) и C_6H_5CHO (106 *г*) (нагревание 5 час.) выделено 18 *г* $C_6H_5CH=CHO$ и следы VII; аналогично из 44 *г* I и 96 *г* фурфурола (нагрев 7 час.) получено 10 *г* α-фурфурилиденацетальдегида, т. пл. 49—50°. При проведении аналогичных опытов с раздельным применением II и III, в первом случае р-ция не идет, во втором образуется только VI. А. Кизилова

11615. **Введение в изучение каталитического действия ионообменников в конденсации альдегидов.** Дюрр (Contribution à l'étude de l'action catalytique des échangeurs d'ions dans la condensation des aldéhydes. Durr Georges), Ann. chimie, 1956, 1, jan.- fevr., 84—114 (франц.)

Под влиянием ионообменных смол — основных амберлит IR-4B (I) и IRA-400 (II) и кислого IR-120 (сульфированный полистирол) (III), алифатические альдегиды (IV) претерпевают конденсацию по кротоновому типу при высокой т-ре и по альдольному и кротоновому типу при ~20°. Бензальдегид (V) с IV дает замещ. коричные альдегиды, а фурфурол (VI) с IV образует α-фурфурилиденазамещ. альдегиды. Наиболее активными при повышенной т-ре являются I и III, а при комнатной—II. Оптимальная т-ра для III = 145°, для I = 125—130°; увеличение кол-ва ионообменника ускоряет р-цию, но не изменяет ее направления; при нагревании р-ция заканчивается ~ за 1 час, увеличение продолжительности р-ции ведет лишь к небольшому повышению выхода. Катализатор регенерируется промыванием органич. р-рителями. 100 *г* энантола (VII) с 5 *г* I (1 час, 120—130°) дают 37 *г* α-энантолиденэнантола (VIII), т. кип. 278—279°, 125—126°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,460, d_4^{15} 0,8494; с III (10 *г*) из 200 *г* VII при 145° получают 105 *г* VIII. При многократном пропускании VII через колонку с II при 20° получают 28,7% VIII. Из 100 *г* бутаналя (IX) и 5 *г* III (3 часа, 125°) получают 45 *г* 2-этилгексен-2-аля (X), т. кип. 175°, $n^{20}D$ 1,452: с I получают 35 *г* X, с II 12 *г*; из 100 *г* IX и 30 *г* II (3 дня, 20°) получают 27 *г* X и 30 *г* бутиральдоля, т. кип. 87—88°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,442, и некоторое кол-во тримера IX, т. кип. ~230°. При нагревании (130°) 200 *г* CH_3CHO (XI) и 10 *г* I получают 20 *г* $CH_3CH=CHCHO$ (XII), т. кип. 44—47°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,437, и 32 *г* ацетальдоля (XIII), т. кип. 70°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,457, при 70° — 12 *г* XII и 45 *г* XIII. Из 100 *г* гексаналя (XIV) и 5 *г* I (130°, 4 часа) получают 46 *г* 2-бутилоктен-2-аля (XV), т. кип. 117—119°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,455—1,457, при 20° из 100 *г* XIV при пропускании через колонку с II получают 14 *г* XV. Из 50 *г* октаналя (XVI) с I (120—130°) получают 22 *г* 2-гексилдецен-2-аля, т. кип. 166—169°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4615, из 50 *г* *н*-деканаля (XVII) и 3 *г* I (120—130°) получают 18 *г* 2-октилдодецен-2-аля, т. кип. 215°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,456. К 100 *г* V и 10 *г* I при 110° добавляют по каплям 100 *г* IX, повышают т-ру до 125°, получают 46 *г* X и 8 *г* α-этилкоричного альдегида (XVIII), т. кип. 125—127°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,578°. Из 100 *г* V, 100 *г* IX и 10 *г* III (130—140°) получают 30 *г* X и 25 *г* XVIII. При пропускании через колонку с II из 100 *г* V и 80 *г* IX получают 40 *г* X и 45 *г* XVIII. При нагревании из 100 *г* V, 100 *г* VII и 10 *г* III получают 25 *г* VIII и 26 *г* α-амилкоричного альдегида, т. кип. 138—140°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,539. Из 100 *г* V, 50 *г* XI и 10 *г* I (2 часа, 110—115°) получают 10 *г* XII и 15 *г* коричного альдегида, т. кип. 88—91°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,618. Из 80 *г* XI, 130 *г* VI (110°, 12 час.) и 10 *г* II получают 8 *г* фурфурилиденуксусного альдегида, т. пл. 49—50° (из воды), т. кип. 36—37°/10 *мм*. Из 32 *г* VI, 30 *г* IX и 12 *г* II при 135° получают 22 *г* α-фурфурилиденбутаналя, т. кип. 228—229,5°, 94—96,5°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,596. Из 120 *г* VI, 110 *г* XIV и 30 *г* II (135°, 4 часа) получают 36 *г* α-фурфурилиденгексаналя, т. кип. 258—259°, $n^{16}D$ 1,569, $n^{17,5}D$ 1,568, d_4^{14} 1,019. Так же из 61 *г* VII, 100 *г* VI и 22 *г* II получают 37 *г* α-фурфурилиденгептаналя, т. кип. 274—275°, 151,5°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,5575, d_4^{15} 1,003; из 15 *г* XVI, 23 *г* VI и 5 *г* II получают α-фурфурилиденоктаналь, т. кип. 160—161°/13 *мм*, $n^{18}D$ 1,5465, d_4^{14} 0,9849, а из 15 *г* XVII, 20 *г* VI и 5 *г* II — α-фурфурилидендеканаль, т. кип. 187—188°/13 *мм*, $n^{16}D$ 1,5365. И. Котляревский

11616. **Новый сильный восстановитель — борогидрид натрия в присутствии хлористого алюминия и других галогенидов поливалентных металлов.** Браун, Субба-Рао (A new powerful reducing agent—sodium borohydride in the presence of aluminum chloride and other polyvalent metal halides. Brown Herbert C., Subba Rao B. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2582—2588 (англ.)

$NaBH_4$ (I) в присутствии $AlCl_3$ в $(CH_3OCH_2CH_2)_2O$ (II) является восстановителем, по силе стоящим между I и $LiAlH_4$, и может быть предложен для избирательного восстановления ряда полифункциональных соединений. К восстанавливаемому в-ву (ВВ) и избытку I (5 ммолей 1 *M* р-ра в II) добавляют 1,7 ммоля возогнанного $AlCl_3$ (2 *M* р-р в II) с такой скоростью, чтобы т-ра была 25 или 75° (в некоторых случаях к ВВ и $AlCl_3$ прибавляют I), охлаждают и разлагают 2 н. HCl; степень восстановления определяют по кол-ву непрореагировавшего I (газометрич.). В этих условиях C_6H_5CHO, кетоны (бензофенон, окись мезитила), к-ты (бензойная, 4-хлорбензойная (III), уксусная, изомасляная), сложные эфиры [$C_6H_5COOC_2H_5$, (IV), 4-$ClC_6H_4COOC_2H_5$ (V), $CH_3COOC_2H_5$, этилстеарат (VI), $C_6H_4(COOCH_3)_2$-*п* (VII), $C_6H_5CH=CHCOOC_2H_5$ (VIII), этилолеат (IX)], хлорангидриды (C_6H_5COCl, 4-ClC_6H_4COCl, хлористый лауроил), ангидриды (фталевый, янтарный, малеиновый), бутиролактон, окиси (мезитила, стирола, пропилена) восстанавливаются в соответствующие спирты или гликоли; нитрилы [C_6H_5CN, *п*-$CH_3C_6H_4CN$ (X), CH_3CN, $C_5H_{11}CN$ (XI)] и $C_6H_5CON(C_2H_5)_2$ — в амины; N - окись пиридина — в пиридин; пиридин (р-ция идет медленно при 75°)— в дигидропиридин; $C_6H_5SSC_6H_5$ и $C_6H_5SO_2Cl$ — в C_6H_5SH; $C_6H_5CH_2Cl$ (при 75°) — в $C_6H_5CH_3$; азобензол (при 25°)— в гидразобензол. C=C - связь в гексене-1, циклогексене, а также в VIII и IX восстанавливается с образованием бороорганич. соединений. *п*-$CH_3C_6H_4SO_2OC_6H_{11}$ реагирует при 25°, NO_2-группа [$C_6H_5NO_2$, $CH_3CHNO_2CH_3$, *п*-$NO_2C_6H_4COOC_2H_5$ (XII, XIII — к-та)], Na-соли карбоновых к-т (за исключе-

нием Na-соли XIII, в которой частично восстанавливается COONa-группа), нафталин и *п*-$BrC_6H_4SO_2CH_3$ не восстанавливаются. В *о*-$C_2H_5OCOC_6H_4COONa$ восстанавливается $COOC_2H_5$-группа. Адипиновая и янтарная к-ты из-за плохой растворимости количественно не восстанавливаются. В случае **III**, **V—VII**, **X—XIII** выделены продукты восстановления. К 0,25 моля **I** в 250 *мл* **II** прибавляют 0,4 моля **VI**, затем 0,084 моля $AlCl_3$ (2 *М* р-р в **II**), поддерживая т-ру $<50°$, перемешивают еще 1 час при $\sim 20°$ и нагревают 0,5—1 час при $\sim 100°$, выход октадеканола-1 91%, т. пл. 58—59° (из водн. сп.). Аналогично восстановлены (указаны в-во, продукт р-ции, выход в %, константы): **III** (0,2 моля **III**, 0,18 моля **I**, 0,06 моля $AlCl_3$), 4-$ClC_6H_4CH_2OH$ (**XIV**), 64, т. пл. 74—75°; **V**, **XIV**, 84; **VII** (0,2 моля **VII**, 0,35 моля **I**, 0,12 моля $AlCl_3$, 50°, 4—6 час.), $C_6H_4(CH_2OH)_2$-*п*, 70, т. пл. 113—115° (из воды); **X** (0,2 моля **X**, 0,125 моля **I**, 0,042 моля $AlCl_3$), *п*-$CH_3C_6H_4CH_2NH_2 \cdot HCl$, 78, т. пл. 233—234°; **XI** (0,2 моля **XI**, 25%-ный избыток **I**), $C_6H_{13}NH_2 \cdot HCl$, 65,5, т. пл. 218—219°; **XII** (сначала $<50°$, затем $<75°$), *п*-$NO_2C_6H_4CH_2OH$ (**XV**), 77, т. пл. 92—93° (из воды); **XIII**, **XV**, 82. В. Загоревский

11617. Применение тионилгалогенидов в синтезе. Части I и II. Макелл (Applications of the thionyl halides in synthesis (1,2). Machell G.), Chem. Prod., 1956, 19, № 8, 307—309; № 9, 356—358 (англ.)
Обзор. Библ. 46 назв. Г. К.

11618. Акрилонитрил в органических синтезах. Часть II. Условия для моноцианоэтилирования. Кемпбелл, Стивенс (Acrylonitrile in organic syntheses. Part II. Conditions for monocyanoethylation. Campbell A. D., Stevens I. D. R.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 1959—962 (англ.)

Описано цианоэтилирование дезоксибензоина (**I**), фенил-(**II**), 1-нафтил-(**III**) и 3,4-метилендиоксифенилацетона (**IV**), фенилацетонитрила (**V**), ацетофенона (**VI**), циклогексанона (**VII**), и показано, что моноцианоэтилированные производные могут быть получены прямым цианоэтилированием или р-цией диспропорционирования из ди-или -трицианоэтилированных производных. 2-(2′-цианоэтил-)-циклогексанон (**VIII**), δ-кето-γ, δ-дифенилвалеронитрил(**IX**) и 5-кето-4-фенилгексанонитрил (**X**) при нагревании со спирт. КОН изомеризуются соответственно в 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-2-оксихинолин (**XI**), 1, 2, 3, 4-тетрагидро-5,6-дифенилпиридон-2 (**XII**) и 1,2,3,4-тетрагидро-6-метил-5-фенилпиридон-2 (**XIII**). Для предотвращения этой изомеризации в процессе цианоэтилирования кетонов (в присутствии КОН, в среде *трет*-C_4H_9OH) следует избегать кипячения. 6 *г* $CH_2 = CHCN$ (**XIV**) добавляли к 22 *г* **I** и 2 *г* «тритона Б» в 50 *г* *трет*-C_4H_9OH при 45—50°, перемешивали 3 часа при 50°, вылили в разб. HCl, получили 26 *г* **IX**, т. пл. 86,7—87° (из сп.), который гидролизовали в δ-кето-γ, δ-дифенилвалериановую к-ту, т. пл. 134—135° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 122—123° (из сп.). Аналогично из 13 *г* **II** и 5 *г* **XIV** при 60—70° получено 12 *г* **X**, т. кип. 185—190°/18 *мм* и 2,5 *г* нитрила γ-ацетил-γ-фенилпимелиновой к-ты, т. пл. 110° (из сп.). Гидролиз **X** приводит к 5-кетофенилгексановой к-те (**XV**), т. кип. 215—220°/18 *мм*, т. пл. 42° (из бзл.-бзн.); семикарбазон, т. пл. 168—168,5° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 116—117 (из сп.); перекристаллизацией **XV** из воды получен ее моногидрат, т. пл. 51—52°; при восстановлении **XV** по Клемменсену с последующей циклизацией действием HF образуется 4-этил-2,1,3,4-тетрагидро-1-кетонафталин; семикарбазон, т. пл. 181,5—182°. Аналогично **X**, из 5 *г* **III** и 1,5 *г* **XIV** получено 4,2 *г* 4-1′-нафтил-5-кетогексанонитрила, т. кип. 195—200°/6 *мм*, а из него — 4-1′-нафтил-5-кетогексановая к-та, т. кип. 215—220°/6 *мм*, т. пл. 81—82° (из водн. сп.). **IV** (36 *г*) с 10,6 *г* **XIV** дает 4-(3,4-метилендиоксифенил)-5-кетогексанонитрил (10,6 *г*), т. кип. 220—225°/20 *мм*; к-та т. кип. 240—245°/12 *мм*, моногидрат к-ты, т. пл. 62—62,5° (из водн. сп.). Смесь 10,6 *г* **XIV** и 23,4 *г* **V** прибавили за 25 мин. к кипящему $C_6H_5NO_2$, содержащему 1 *мл* 50%-ного водн. NaCN, кипятили еще 35 мин., выделили 12,8 *г* α-фенилглутаронитрила, т. кип. 197—199°/14 *мм*; последний (6,25 *г*) получен также нагреванием 50 *г* **V** с 5 *г* γ-циано-γ-фенилпимелонитрила и 0,2 *г* NaCN в 0,3 *мл* воды при 225° (3 часа). 8,1 *г* **XIV** добавили за 5 мин. к кипящему **VI** (60 *г*), содержащему 0,5 *г* NaCN и 0,25 *г* воды, кипятили 30 мин., получили 3,2 *г* δ-кето-δ-фенилвалеронитрила (**XVI**), т. кип. 178—182°/8 *мм*, т. пл. 38—39° (из сп.), и 3 *г* γ-бензоилпимелонитрила (**XVII**), т. кип. 203—205°/0,4 *мм*; γ-бензоилпимелиновая к-та, т. пл. 110—111° (из воды). 10 *г* γ-бензоил-γ- 2-цианоэтилпимелонитрила кипятили 3 часа с 50 *г* **VI**, 0,25 *г* NaCN и 0,3 *г* воды и выделили 5,4 *г* **XVI** и 4,5 *г* **XVII**. Смесь 0,6 *г* **XIV** и 48 *г* **VII** прибавили за 30 мин. при кипячении к 50 *г* **VII** и 1 *мл* 50%-ного NaCN, кипятили 15 мин., получили 10,5 *г* **VIII**, т. кип. 145—148°/11 *мм*, и 3 *г* 2,2-ди-2′ -цианоэтилциклогексанона, т. кип. 243—250°/11 *мм*, т. пл. 67—68°. 11,5 *г* **VIII** и 3 *мл* 30%-ного р-ра КОН в CH_3OH кипятили 4 часа в 20 *мл* *трет*-C_4H_9OH, выделили 3,25 *г* **XI**, т. пл. 143—144° (из сп.). Дегидрированием **XI** при 360° над 30%-ным Pd/C получили 2-оксихинолин, т. пл. 193—194°. Аналогично из 10 *г* **IX** образуется 1,25 *г* **XII**, т. пл. 214—214,5° (из сп.). **XII** при дегидрировании дает 5,6-дифенилпиридон-2, т. пл. 262,5—263° (из сп.). Из 10 *г* **X** получили 3 *г* **XIII** (6 час., при кипячении), т. пл. 169—170° (из сп.) и 0,5 *г* изомерного неидентифицированного соединения, т. пл. 248° (разл., из сп.). Дегидрирование **XIII** приводит к 6-метил-5-фенилпиридону-2, т. пл. 214—215° (из сп.). Часть I см. РЖХим, 1955, 51904. А. Файнзильберг

11619. Автоокисление олефинов. Хокинс, Куин (Autoxidation of olefins. Hawkins E. G. E., Quin D. C.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 1, 1—11 (англ.)

Олефины: децен-1 (**I**), децен-3 (**II**), 2-метилнонен-1 (**III**), 3,5,5-триметилгексен-1 (**IV**), 3,4,4-триметилпентен-2 (**V**), 2,4-диметилгексен-2 (**VIа**), 2,4-диметилгексен-3 (**VIб**), 2,3-диметилоктен-2 (**VII**), стильбен (**VIII**) 1-метилциклогексен-1 (**IX**) и 4-метилциклогексен-1 (**X**) окисляют O_2 при 85—125° в присутствии нафтената кобальта (НК); состав продуктов окисления указывает, что первичное присоединение O_2 происходит у различных атомов углерода молекулы олефина. 2,2,5,5-Тетраметилгексен-3 (**XI**) не реагирует с O_2 (**VIII**, хотя не имеет аллильного Н, однако реагирует с O_2.) 175 *г* **I** ($n^{20}D$ 1,4210), 15 *г* MgO, 0,0125 *г* НК, 2 *мл* трет-бутилгидроперекиси (**XII**) поглощают за 21 час при 100° 23,7 *л* O_2; в ловушках $CH_2{=}CHCHO$ и CH_3CHO. Из нейтр. части продукта окисления выделены: 0,5 *г* *н*-октаналя (2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 90—91°), 1,2-эпоксидекан (**XIII**), который при кипячении с 2 н. H_2SO_4 (медленно) и с HCOOH (быстро) гидратируется в 1,2-декандиол (**XIV**), т. пл. 47—48°. **XIV** также непосредственно выделен из продуктов окисления (фенилуретан, т. пл. 55—57°); расщепление **XIV** тетраацетатом свинца (ТАС) дает *н*-нонаналь; ДНФГ, т. пл. 103—104°, семикарбазон (СК), т. пл. 99—100°. При 300° **XIV** каталитически превращается в *н*-деканаль; ДНФГ, т. пл. 103,5—105°; СК, т. пл. 96—97,5°. Кроме того, выделены децен-2-ол-1 (3,5-динитробензоат, т. пл. 60—62°) и (предположительно) децен-1-ол-3. Из фракции с т. кип. 165—225°/ 14 *мм* (3,7 *г*) выделено немного твердого в-ва, т. пл. 91—93°; предположительно декантриол-1,2,3. Фракционированием кислотной части продуктов выделена *н*-октановая

к-та (**XV**), *п*-толуидид, т. пл. 73°. Анализ амидов к-т соответствует среднему значению смеси амидов **XV** и *н*-нонановой к-т. При окислении в тех же условиях, но без MgO, с периодич. промывкой реакционной смеси 2 н. NaOH поглотилось 11,7 *л* O_2, образовалось 8,6 *г* **XIII**, следы **XIV** и **XV**. 107 *г* **I** в 50 *г* CH_3COOH окисляют при 100° в присутствии 0,01 *г* НК. За 9,75 часа поглотилось 13,3 *л* O_2, среди других продуктов выделена (фракция с т. кип. 203—215°, 4,1 *г*) ненасыщ. кетон (красный ДНФГ, т. пл. 121,5—122,5°). 90 *г* **II** (смесь *цис*- и *транс*-**II**, т. кип. 167,5—169,5°/730—745 *мм*), 4 *г* MgO и 0,01 НК при 100° поглощают за 2,4 часа 11,0 *л* O_2. Выделены *н*-C_3H_7CHO (ДНФГ, т. пл. 118—121°), кротоновый альдегид (ДНФГ, т. пл. 179—180°), не идентифицированное карбонильное соединение, т. кип. 138—150°; ДНФГ, т. пл. 81,5—82°. Из фракций, содержащих эпокиси, гидратацией 2 н. H_2SO_4 получен декан-диол-3,4, т. пл. 88—89°, окисляющийся ТАС в *н*-гептаналь (**XVI**); ДНФГ, т. пл. 102—104°; СК, т. пл. 107—108°, а также не идентифицированные ненасыщ. кетоны, спирты и сложные эфиры. 140 *г* **III** (из н.-$C_6H_{13}MgBr$ и $CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl$, т. кип. 157,5—158°, $n^{20}D$ 1,4384), 10 *г* MgO и 0,01 *г* НК при 100° за 9,1 часа поглощают 16,5 *л* O_2. В продуктах содержатся метилакролеин (~1 *г*), CH_3OCHO, ДФНГ, т. пл. 288—290° (разл.), следы **XVI**, нонанон-2 (**XVII**) (выделен р-ром Жирара Т); СК, т. пл. 120—121°, и 1,2-эпокси-2-метилнонан, который при действии конц. H_2SO_4 и 2,4-$(NO_2)_2C_6H_4NHNH_2$ дает ДНФГ 2-метилноналя (?), т. пл. 84—85°. Нагреванием 15 *г* неочищ. эпокиси (2 дня) с вод. спиртом получена смесь гликоля (81%) и **XVII** (ДНФГ, т. пл. 55—56°; СК, т. пл. 119—120°). Разгонкой выделен C_{10}-гликоль (85%) (**XVIII**), т. кип. 109—114°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4508. **XVIII** дает с ТАС **XVII**. Из Mg-солей выделена *н*-гептановая к-та (1,3 *г*); амид, т. пл. 90°. В продуктах окисления **IV** (189 *г* **IV** ($n^{20}D$ 1,4105), 15 *г* MgO, 0,015 *г* НК, 1 *г* **XII**) содержатся 1,2-эпокси-3,5,5-триметилгексан, который гидратируется в 3,5,5-триметилгександиол (т. кип. 136—138°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4498), окисляющийся ТАС в 2,4,4-триметилпентаналь (ДНФГ, т. пл. 145—146°; СК, т. пл. 115—116°). Кроме того обнаружен $(CH_3)_3CCHO$, *трет*-бутанол (фенилуретан, т. пл. 136-138°), CH_3CHO и метилнеопентилкетон (ДНФГ, т. пл. 98—99°). 165 *г* **V** (т. кип. 111,7°/755 *мм*, $n^{20}D$ 1,4236), 15 *г* MgO, 0,015 *г* НК, 0,5 *г* **XII** при 85° за 9,6 часа поглощает 20,3 *л* O_2. Выделены CH_3CHO, *трет*-бутанол, пинаколин с т. пл. ДНФГ 123—124°, эпокись (т. кип. 134°, 92 *ммоля*), ненасыщ. C_8-спирт (т. пл. нафтилуретана 90—92°), 2,2,3-триметилпентан-диол-3,4, т. пл. 93,5°, расщепляющийся ТАС с образованием пинаколина, а также продукты не установленного строения. 52 *г* смеси **VIa** и **VIб**, 2,5 *г* MgO, 0,005 *г* НК за 20,3 часа поглощают 10,3 *л* O_2. В продуктах окисления установлена соответствующая эпокись, которая превращается в гликоль, дающий с ТАС *изо*-C_3H_7CHO (ДНФГ, т. пл. 180—182°) и 2-метилбутаналь (ДНФГ, т. пл. 125—126°), CH_3CHO, метилакролеин, ацетон и не идентифицированные в-ва. 49 *г* **VII** (т. кип. 168,0—168,1°, $n^{20}D$ 1,4358) и 5 *г* MgO при 100° за 1,25 часа поглощают 5,8 *гл* O_2. В продуктах окисления: гептанон-2 (ДНФГ, т. пл. 72—76°), эпокись (80,1 *ммоля*), гидратирующаяся в 2,3-диметилоктан-диол-2,3 (дает с ТАС ацетон и гептанон-2) и кетоны. Эпокись и гликоль при нагревании с H_2SO_4 превращаются в 3,3-диметилоктанон-2 (ДНФГ, т. пл. 94—95,5°; СК, т. пл. 103—104°). 17,7 *г* **XI** (т. кип. 124,9—126,4°, $n^{20}D$ 1,4113), 1 *г* MgO и следы НК не поглощают O_2 (100°, 30 час.); добавка 0,1 *мл* **XII** не вызывает р-ции (100°, 20 час.). 6,46 *г* **XI** нагревают в запаянной трубке в вакууме 73 часа при 137° с 3,435 *г* **XII**; получают только продукты разложения **XII** и неизмененный **XI**. **XIII** не поглощает O_2 при 125° в присутствии MgO и НК. Добавка 0,1 *мл* **XII** вызвала некоторое поглощение O_2, после чего р-ция прекратилась. Твердый продукт окисления растирают с C_6H_6, отфильтровывают Mg-соли, разгоняют и получают 2,5 *г* C_6H_5CHO, непрореагировавший **VIII** и эпокись $C_{14}H_{12}O$ (по данным анализа), т. пл. 59—61°. Гидролиз остатка дал 1,2-диокси-1,2-дифенилэтан, т. пл. 117—119°. 60,1 *г* **IX** (т. кип. 108—109°/743 *мм*, $n^{20}D$ 1,4500), 2,5 *г* MgO, 0,01 *г* НК за 3,3 часа поглощают 9,2 *л* O_2. Продукт (содержит 28,6% гидроперекиси в пересчете на C_7) разгоняют и получают 4 *г* 1,2-эпокси-1-метилциклогексана (**XIX**), т. кип. 136—137°, и 9,6 *г* перекиси (содержится во фракциях с т. кип. 73°/10 *мм*—72°/0,6 *мм*). Гидролиз **XIX** водным спиртом дает *транс*-1-метилциклогександиол-1,2, т. пл. 83—84,5°. Нагревание XIX (2 дня) с 1%-ной H_2SO_4 дает жидкость с т. кип. 150—160°, из которой выделен 1-метилциклогексан-он-2 (ДНФГ, т. пл. 135—137°). Фракции, содержащие перекиси, гидрируют в спирте над Pt (из PtO_2) до поглощения 5,5 *л* H_2. Из продукта гидрирования (18,6 *г*) получают дистиллят (17,5 *г*), содержащий 67% метилциклогексанолов и 33% кетонов, главным образом 1-метилциклогексанон-3 (ДНФГ, т. пл. 160—161°), ИК-спектр смеси метилциклогексанолов (после удаления кетонов) указывает на содержание 1-метилциклогексанола-1 (35%), 1-метилциклогексанола-2 или 1-метилциклогексанола-4 (15—20%) и 1-метилциклогексан-ола-3 (45%). 56,8 *г* **X** (т. кип. 103°, $n^{20}D$ 1,4426), 5 *г* MgO, 0,01 *г* НК поглощают за 4,3 часа при 85° 8,4 *л* O_2. Разгонкой продукта окисления (27% гидроперекиси) установлено присутствие 1,2-эпокси-4-метилциклогексана (64%); последний гидролизуется 1 н. H_2SO_4 (2 суток) в 4-метилциклогексан-диол-1,2, т. пл. 61—63°. Из фракций с т. кип. 48—80°/1 *мм* (21,1 *г*), содержащих 39% гидроперекиси, 15 *г* прогидрировано над Pt (из PtO_2) в CH_3COOH до поглощения 4,3 *л* H_2. В продуктах восстановления обнаружены 1-метилциклогексан-он-3 (ДНФГ, т. пл. 160—161°; СК, т. пл. 185—186°). Спирты, оставшиеся после отделения СК, содержат по ИК-анализу 1-метилциклогексанол-3 (40—50%) и 1-метилциклогексанол-2 (~20%). Б. Мерков

11620. Классификация арил- и алкилгалогенидов. Берри (Classification of aryl and alkyl halides. Berry Bette), Proc. Louisiana Acad. Sci., 1956, 18, 92—94 (англ.)

Описано определение алкилбромидов и -йодидов действием спирт. $AgNO_3$, определение алкилбромидов, первичных и вторичных алкилхлоридов — действием 15%-ного р-ра NaJ в ацетоне, арилгалогенидов — действием 36%-ного HCHO и конц. H_2SO_4. Г. Крупина

11621. О галоидированных диметилсульфидах. Сообщение. I. Бромсодержащие диметилсульфиды. Боберг, Винтер, Шульце (Über halogenierte Dimethylsulfide. I. Mitteilung: Bromhaltige Dimethylsulfide. Boberg Friedrich, Winter Gerhard, Schultze Georg Richard), Chem. Ber., 1956, 89, № 5, 1160—1169 (нем.)

Описаны синтезы бромзамещ. диметилсульфидов. При взаимодействии $(CH_3)_2S$ (**I**) и Br_2 образуется $[CH_3S(Br)CH_3]^+Br^-$ (**II**), при разложении которого образуются CH_3SCH_2Br (**III**), CH_3Br, HBr и, возможно, CH_3SBr. Полибромзамещ. диметилсульфиды получают из соответствующих хлорзамещ. при действии безводн. HBr: $ClCH_2SCH_3$ (**IV**) → **III**; Cl_2CHSCH_3 (**V**) → Br_2CHSCH_3 (**VI**); Cl_3CSCH_3 (**VII**) → $Cl_2BrCSCH_3$ (**VIII**) → $ClBr_2CSCH_3$ (**IX**) → → Br_3CSCH_3 (**X**); $ClCH_2SCH_2Cl$ (**XI**) → $BrCH_2SCH_2Cl$ (**XII**) → $BrCH_2SCH_2Br$ (**XIII**); Cl_2CHSCH_2Cl (**XIV**) → → Br_2CHSCH_2Cl (**XV**) → Br_2CHSCH_2Br (**XVI**); Cl_3CSCH_2Cl (**XVII**) → $Cl_2BrCSCH_2Cl$ (**XVIII**) → $ClBr_2CSCH_2Cl$ (**XIX**) → → Br_3CSCH_2Cl (**XX**) → Br_3CSCH_2Br (**XXI**). Обмен галоидов протекает, по-видимому, с промежуточным образо-

ванием сульфониевых соединений. Из **III** и HCl можно получить **IV**, из **XX** и Br_2 — **XXI**. **XII**, **XV**, **XVIII**, **XIX** и **XX** более термически устойчивы (перегоняются в вакууме без разложения), нежели **VIII** и **IX**. Приведены ИК-спектры **VII—X**. **IV**, **XI**, **XII**, **XIV**, **XV**, **XVII—XX** имеют характерную полосу поглощения 1234 *см*$^{-1}$; **II**, **XII**, **XIII**, **XVI**, **XXI** — при 1190 *см*$^{-1}$. К 63 *г* **I** в 250 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 165 *г* Br_2 (охлаждение льдом), выпадает **II**, полученную суспензию **II** нагревают 30 час. при 110°, отгоняют р-ритель, остаток через ~12 час. фильтруют, фильтрат перегоняют, выделяют **III**, выход 16%. В 117 *г* **IV** пропускают 10 мин. HBr, перегоняют (колонна в 20 ТТ), выход **III** 94%, т. кип. 37°/19 *мм*, т. пл.—62°, $n^{20}D$ 1,5504 d_4^{20} 1,6479. Аналогично из 137 *г* **V** получают **VI**, выход 91%, т. кип. 67°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,6079, d_4^{20} 2,1743, т. пл. — 18°. В 149 *г* **VII** пропускают HBr (30 мин.), перегоняют, выделяют **VIII**, выход 1%, т. кип. 58°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5685, **IX**, выход 1%, т. кип. 80°/12 *мм*, т. пл. 39°, и **X**, выход 85%, т. кип. 101°/12 *мм*, т. пл. 65, возврат **VII** 4 *г*. При пропускании HBr 15 мин. получают (выход от теоретич.) 22% **VIII**, 15% **IX** и 32% **X**, возврат **VII** 26%. 141 *г* **XI** насыщают HBr, нагревают при 80—90° и пропускают HBr ~3 час., перегоняют (колонна 10 ТТ), выделяют **XII**, выход 3% (повышается с уменьшением времени р-ции), т. кип. 32°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5725, d_4^{20} 1,7328, и **XIII**, выход 90%, т. кип. 48°/0,3 *мм*, 81°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,6191, d_4^{20} 2,2064. Аналогично, из 153 *г* **XIV** получают (после перегонки) **XV**, выход 2%, т. кип. 56°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,6140, d_4^{20} 2,2384, и **XVI**, выход 95%, т. кип. 71°/0,5 *мм*, 117°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,6480, d_4^{20} 2,5344. 163 *г* **XVII** насыщают HBr при ~20°, р-р нагревают, пропуская HBr, и в зависимости от условий р-ции получают **XVII—XXI** (перечислены т-ра р-ции в °С, время р-ции в час., соединение, выход в %, константы продуктов р-ции): 65, 4, **XVII**, 15, **XVIII**, 48, т. кип. 40°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5812, d_4^{20} 1,9286, **XIX**, 29, т. кип. 58°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,6178, d_4^{20} 2,2446; 70, 4, **XVII**, 5, **XVIII**, 70, **XIX**, 13, **XX**, 3. т. кип. 84°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,6540, d_4^{20} 2,5521, т. пл. —9°; 80, 30, **XIX**, 22, **XX**, 66, **XXI**, 4, т. кип. 95°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,6839, d_4^{20} 2,8098, 120, 6, **XIX**, 6, **XX**, 70, **XXI**, 3; 150, 7, **XX**, 49, **XXI**, 7. 255 *г* **XX** и 40 *мл* Br_2 нагревают 50 час. при 130°, фракционированной перегонкой выделяют **XXI**, выход 44%. Из смеси $Cl_2CHSCHCl_2$ и **XVII** при действии HBr при 80° образуется $Br_2CHSCHBr_2$, т. кип. 90°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,6665, d_4^{20} 2,7228. В 165 *г* **III** при 20° пропускают 72 час. HCl, перегонкой выделяют **IV**, выход 67%, $n^{20}D$ 1,4968.

Е. Караулова

11622. Изомеризация третичных α-этиленовых спиртов в первичные α-этиленовые спирты. Д р е (Isomérisation des alcools tertiaires α-éthyléniques en alcools primaires α-éthyléniques. D r e u x J a c q u e s), Bull. Soc. Chim. France, 1955, № 6, 886—888 (франц.)

С целью выяснить влияние метильной группы у C_2 на аллильную перегруппировку изучалось превращение 2,3-диметилпентен-1-ола-3 (**I**) и 2,3-диметилгептен-1-ола-3 (**II**) в соответствующие первичные α-этиленовые спирты. 2,3-диметилпентен-2-ол-1 (**III**), полученный при изомеризации **I**, и спирт (**IV**), полученный дегидратацией 2,3-диметилпентандиола-1,3 (**V**), не идентичны, однако гидрирование обоих приводит к 2,3-диметилпентанолу-1 (**VI**). Изомеризация **I** проводилась HCl (к-той), $(CH_3CO)_2O$, CH_3COOH + $(CH_3CO)_2O$, CCl_3COOH и PBr_3; удовлетворительные результаты получены только с CH_3COOH + $(CH_3CO)_2O$ и лучше с PBr_3. По-видимому, выход α-этиленовых спиртов путем изомеризации $RR'COHC(CH_3){=}CH_2$ не превышает выходов, получающихся при изомеризации $RR'COHCH{=}CH_2$. Кипятят 45 *г* **I**, 35 *г* CH_3COOH и 60 *г* $(CH_3CO)_2O$ 7 час., разбавляют водой (1 *л*), нейтрализуют р-ром Na_2CO_3, экстрагируют эфиром; остаток после отгонки эфира кипятят 2 часа с р-ром 35 *г* KOH в 150 *мл* CH_3OH; выход **III** 11%, т. кип. 79—81°/23 *мм*, 168°/750 *мм*, $n^{18}D$ 1,4593, d_4^{18}0,877. К 25 *г* PBr_3 в 100 *мл* петр. эфира прибавляют при 0° 25 *г* **I** и 5 *г* пиридина в 50 *мл* того же р-рителя (1,5 часа), оставляют на ночь, промывают 2 н. NaOH, 2н. HCl, насыщ. р-ром $NaHCO_3$; неочищ. бромид (39 *г*), 25 *г* безводн. CH_3COOK перемешивают 45 час. в 200 *мл* сухого ацетона; выход ацетата **III** 24 *г*. Ацетат кипятят 3 часа с 150 *мл* 10%-ного р-ра KOH в CH_3OH, добавляют насыщ. р-р NaCl, извлекают эфиром, выход **III** 33%; фенилуретан, т. пл. 54° (из водн. сп.). Гидрируют **III** над скелетным Ni, получают **VI**, т. кип. 162—164°/748 *мм*, $n^{20}D$ 1,4315, d_4^{20} 0,840; фталат, т. пл. 45—46°(из петр. эф.). Из **II** и CH_3COOH + $(CH_3CO)_2O$ получают первичный спирт, выход 11%, т. кип. 110°/26 *мм*, для которого не удалось получить кристаллизующихся производных. Из 39 *г* 2-метилбутанол-1-она-3 и C_2H_5MgBr получают **V**, выход 34%, т.кип. 125,5°/22 *мм*, $n^{23}D$ 1,452, d_2^{23}0,957. Дегидратацией **V** йодом, получают **IV**, т. кип. 162—163°, $n^{22}D$, 1,452, d_4^{21} 0,957; фенилуретан, т. кип. 172—174°/5 *мм*.

О. Охлобыстин

11623. Каталитическое превращение этилового спирта под давлением. Б о л о т о в Б. А., С м и р н о в а Л. К., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 10, 1987—1992

Изучалось превращение этилового спирта (**I**) над Cu-катализатором при 275—400° и от атмосферного давления до 156 *ат* в проточной системе. Состав конденсата, полученного при 275—300° и 10 *ат*, сходен с составом конденсата, полученного без давления. При 300° и давлении до 5 *ат* образуется конденсат, содержащий главным образом кетоны: ацетона 18,0%, метилпропилкетона 27,1%, метилизобутилкетона 4,4% и дипропилкетона 7,0%. При повышении давления до 40—120 *ат* в конденсате появляются парафины (10—12%), а выход кетонов резко снижается. Конденсат, полученный при 350° и давл. 10 *ат*, состоит в основном из парафинов: *н*-пентана (**II**) 14,5%, гексанов 13,9%, *н*-гептана 24,2%, октанов 8,6% и *н*-нонана 11,3%. При той же т-ре и повышении давления до 156 *ат* возрастает образование **II** (73,2%) и падает выход высших парафинов. **I** подавали со скоростью 80—85 *г/час* в реактор, содержащий 120—130 *мл* катализатора.

К. Пузицкий

11624. Изучение безазотистых снотворных. 1. Синтез и снотворное действие насыщенных спиртов. К и т а г а в а, И в а к и, С а к у р а и, О н и с и (窒素不含催眠性物質の研究.第 1 報.不飽和カルビノール誘導體の合成及び催眠作用に就いて.北川晴雄.岩城利一郎,櫻井圭介.大西岳雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 2, 181—185 (япон.; рез. англ.)

По р-ции ацетиленового синтеза из соответствующих кетонов и CH≡CH в абс. эфире получены диалкилэтинилкарбинолы: RR'C(OH)C≡CH (даны R, R', выход в %, т. кип. °С): CH_3; CH_3; —: —; CH_3; *н*-C_3H_7; 22; 137; CH_3, *н*-C_4H_9, 25,7; 175; CH_3, *изо*-C_4H_9, 14,3; 148—149; C_2H_5, C_2H_5, 11,9; 135—137; C_2H_5, *н*-C_3H_7, 17,1; 174—176; *н*-C_3H_7; *н*-C_3H_7, 20,3; 69—72/2 *мм*; *н*-C_3H_7, *н*-C_4H_9, 13,4; 172. **I** (R = C_2H_5; R' = *н*-C_4H_9) получен из CH_3MgJ и этил-*н*-бутилкетона, выход 10,2%, т. кип. 160—165°; аналогично получен **I** (R = R' = *н*-C_4H_9), выход 11,9%, т. кип. 176—180°. Для **I**, 1,3-метилпенте-

нола-3 и 3-метилпентанола-3 определены миним. снотворная доза и летальная доза в *мг/г* на мышах. Все испытанные соединения обладают снотворным действием и не вызывают побочных явлений. Сильным снотворным действием обладает I, где сумма C в $R + R' = 3 - 6$ и слабым с $R + R' = 2{,}7$ или 8; наиболее сильным действием обладает I ($R = R' = C_2H_5$). Л. Яновская

11625. Сильноразветвленные молекулы. III. Получение три-*трет*-бутилкарбинола с помощью *трет*-бутиллития. Бартлетт, Лефферте (Highly branched molecules. III. The preparation of tri-*t*-butylcarbinol by means of *t*-butyllithium. Bartlett Paul D., Lefferts Edwin B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2804—2805 (англ.)

Реакцией *трет*-бутиллития (I) с гексаметилацетоном (II) при т-ре от 60 до 70° получен три-*трет*-бутилкарбинол (III), а также его *n*-нитробензоат (IV). Показано, что сольволиз IV в водн ацетоне или CH_3OH является р-цией первого порядка; скорость увеличивается при добавлении к-т, но не катализируется основаниями. Расплавленный Li суспендируют в сухом минер. масле в присутствии нескольких капель олеиновой к-ты; *трет*-C_4H_9Cl в эфире (1 : 1) добавляют при сильном перемешивании к промытому эфиром порошку Li при т-ре не выше —30° (1 моль за 2—3 часа) в атмосфере N_2; выход I 75% (определяется титрованием). 80 *г* II в эфире прибавляют за 2 часа к р-ру I (из 11,7 *г* Li и 80 *г* *трет*-C_4H_9Cl) при —60 и —70°, перемешивают еще 1 час, выделяют III, выход 81%, т. пл. 117,5°. Криоскопич. константа III — 74°. Li-соль III, полученную р-цией I (из 0,15 моля Li) с II, добавляют к 0,2 моля *n*-$NO_2C_6H_4COCl$ в эфире при 0°, упаривают в вакууме, остаток растворяют в ацетоне и осаждают IV водой, выход 50%, т. пл. 105—106° (из водн. ацетона). Не удалось получить *n*-толуолсульфонат III; кетен и фенилизоцианат не реагируют с III. Проведено сравнение некаталитич. сольволиза IV. *n*-$NO_2C_6H_4COOC_2H_5$ (V) и *n*-$NO_2C_6H_4COOC(CH_3)_3$ (VI). В противоположность V и VI для IV вполне удается определить константу скорости: $K_{25°} = 4{,}8 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$ в 75%-ном CH_3OH и $1{,}50 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$ в 60%-ном ацетоне. V, VI и IV различаются также по их поведению при каталитич. гидролизе: в присутствии оснований константы скорости бимолекулярной р-ции гидролиза V, VI и IV в 60%-ном ацетоне составляют соответственно 260, 1,7 и 1,1 *л/моль сек*, а в 75%-ном ацетоне константа скорости гидролиза IV столь мала, что ее не удается надежно определить (для V и VI она составляет соответственно 30 и 0,9). Напротив, в присутствии к-ты скорость гидролиза IV в 75%-ном этаноле возрастает: $K = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$ *л/моль сек* (в случае же V и VI она составляет лишь $2 \cdot 10^{-6}$ и соответственно 10^{-7}). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 7936. А. Файнзильберг

11626. Получение пентазамещенных глицеринов. Анри-Баш, Фреон (Préparation des glycérols pentasubstitués. Henry-Basch Erica, m-me, Fréon Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 26, 3086—3087 (франц.)

Пентазамещенные глицерины $(CH_3)_2C(OH)CR(OH)$-$C(OH)(CH_3)_2$ (I) синтезированы нагреванием в течение 1 часа 1 моля $(CH_3)_2C(OH)COC(OH)(CH_3)_2$ с 4 молями RMgX в эфире. После гидролиза разб. CH_3COOH I извлекают эфиром, тщательно сушат, вымораживают при —50° и перекристаллизовывают из петр. эфира. Получены I (перечислены R, т. пл. °C, выход в %): CH_3, 116—117, 55; C_2H_5, 79—80, 50; н-C_3H_7, 61, 40; *изо*-C_3H_7, 108, 30; C_4H_9, 51, 40; *изо*-C_5H_{11}, 49, 35; C_6H_5, 95, 20; *n*-$CH_3C_6H_4$, 70, 20. Е. Караулова

11627. Химия органических перекисей. Уно (有機過酸化物の化學. 緒言), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and. Chem. Ind., 1956, 9, № 7, 316—321 (япон.) Обзор. Библ. 45 назв. Г. К.

11628. Приготовление ацетиленовых кетонов с помощью растворимых ацетилидов серебра. Дейвис, Шейбер (The preparation of acetylenic ketones using soluble silver acetylides. Davis R. B., Scheiber D. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8, 1675—1678 (англ.)

Бутилацетилид серебра (I) и гексилацетилид серебра (II) растворяются в CCl_4, $CHCl_3$ и C_6H_6. При р-ции I с CH_3COBr (III), C_2H_5COCl (IV), C_6H_5COCl (V), $ClCH_2COCl$ (VI), $BrCH_2COBr$ (VIII) синтезированы соответственно: октин-3-он-2 (VIII), нонин-4-он-3 (IX), фенил-1-гексинилкетон (X), 1-хлороктин-3-он-2 (XI). 1-бромоктин-3-он-2 (XII). При р-ции II с CH_3COCl (XIII) и VI получены децин-3-он-2 (XIV) и -хлордецин-3-он-2 (XV). В ИК-спектрах I и II (в CCl_4) характерен пик концевой тройной связи при 4,9 μ, а в ИК-спектрах кетонов пики при 4,5 и 6,0 μ. К р-ру 1,06 моля $AgNO_3$ в 350 *мл* воды и 200 *мл* CH_3OH прибавляют конц. NH_4OH до растворения осадка и добавляют (2 часа, 18°) гексин-1 или октин-1 (0,5 моля) в 50 *мл* CH_3OH, I (или II) извлекают 200 *мл* CCl_4, промывают 200 *мл* воды и сушат над $CaCl_2$. Смесь 0,25 моля I и 0,28 моля III в 350 *мл* CCl_4 перемешивают 45 мин. при 18°. После добавления 50 *мл* CCl_4 кипятят 15 мин., разлагают льдом, промывают HCl (к-той), поташом и водой и выделяют VIII, выход 60%, т. кип. 75—76°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4462; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 88°; семикарбазон, т. пл. 109,5—110°. При кипячении 4,5 часа 0,21 моля I и 0,26 моля IV в 200 *мл* CCl_4 получают IX, выход 53%, т. кип. 60°/2,75 *мм*, $n^{20}D$ 1,4485; ДНФ, т. пл. 51—52°. Р-р 0,5 моля II и 0,55 моля XIII в 250 *мл* CCl_4 кипятят 5 час., получают XIV, выход 61%, т. кип. 61—62°/0,5 *мм*, $n^{20,1}D$ 1,4507, $d_4^{20,1}$ 0,8563; ДНФ, т. пл. 52—53°. Смесь 0,25 моля $AlCl_3$ и 0,26 моля V в 275 *мл* CCl_4, полученную при 45°, обрабатывают 245 *мл* р-ра I (0,24 моля) в CCl_4 при 0°. При перегонке выделяют X, выход 72,5%, т. кип. 110—114°/0,7 *мм*; ДНФ, т. пл. 156—156,5° (из смеси воды, сп. и этилацетата). При кипячении 2 часа р-ра 0,25 моля I и 0,3 моля VI в 250 *мл* CCl_4 получают XI, выход 57%, т. кип. 50,5—52,0°/0,1 *мм*, $n^{20,1}D$ 1,4765, $d_4^{20,1}$ 1,0360; ДНФ, т. пл. 68—69°. 0,19 моля II и 0,25 моля VI кипятят 5,5 часа в CCl_4, получают XV, выход 41%, т. кип. 67°/0,06 *мм*, $n^{20}D$ 1,4744, d_4^{20} 1,0059: ДНФ, т. пл. 54—55°. При кипячении 7 час. 0,22 моля I и 0,23 моля VII в CCl_4 получают XII, выход 36%, т. кип. 48—49°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,4973, d_4^{20} 1,2879; ДНФ, т. пл. 80—82°. В CCl_4 растворимы также Ag-производные следующих ацетиленов: октина-1, 2-этинил-2-метилциклогексанона, 4-этинил-4-метилоктанон-5; слабо растворимы производные пентина-1 и 3-метил-3-этилгексина-1-она-4. Нерастворимы производные ацетилена, пропина-1, фенилацетилена, 1-этинилциклогексена, 3,3-диметилпентин-1-она-4, 3-метилпентин-1-ола-3, 1-этинилциклогексанола и 2,3-диэтинилбутандиола-2,3. А. Занина

11629. Получение безводного этиленимина. Исправление. Уистрак, Шефер (Preparation of anhydrous ethylenimine: A correction. Wystrach V. P., Schaefer F. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 6, 1263 (англ.)

Исправлена опубликованная ранее (РЖХим, 1956, 64970) ошибочная методика приготовления безводн. этиленимина (I). 6 молей $Cl(CH_2)_2NH_2 \cdot HCl$ в 1,4 *л* воды прибавляют при перемешивании к 15 молям NaOH в 900 *мл* воды при т-ре $<50°$; смесь нагревают 2 часа при 50°, отгоняют в вакууме, к дистиллату (680 *мл*) прибавляют 350 *г* NaOH, перегонкой на колонке, орошаемой 50%-ной NaOH (т-ра в кубе не $>70°$), выделяют I, выход 73%, т. кип. 56—57°. Б. Цветков

11630. Химия малеиновой кислоты. Ямада, Мононобу (マレイン酸の化學. 山田正盛, 物延

一男), 化學, Кагаку, Chemstry (Japan), 1956, 11, № 7, 20—27 (япон.)

Обзор. Библ. 53. назв. Г. К.

11631. **Определение линоленовой кислоты по гексабромидному числу. Патхак, Аггарвал** (Determination of linolenic acid from hexabromide value. Pathak K. D. Aggarwal J. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C)15, № 5, B247—250 (англ.)

Содержание линоленовой кислоты (I) в льняном масле (II) и в его смесях с другими растительными маслами вычисляют по ф-ле % I = (100·ГЧ)/69, где ГЧ — гексабромидное число пробы (69—ГЧ концентрата I, приготовленного из жирных к-т II путем фракционного отделения комплекса с мочевиной (III) и рассчитанное на 100%-ную I). Параллельно содержание I определялось спектроскопич. методом. Оба метода давали совпадающие результаты. II омыляют 10%-ным избытком 0,5 н. KOH в спирте за 30 мин. в атмосфере N_2. К 20 *г* полученных жирных к-т прибавляют 10 *г* насыщ. р-ра III в абс. CH_3OH. Смесь кипятят 30 мин. в атмосфере N_2 и оставляют на 12 час. при 15°. Комплексные соединения III отфильтровывают, фильтрат, после удаления CH_3OH в вакууме, аналогично обрабатывают три раза CH_3OH, содержащим 10, 9 и 5 *г* III соответственно. Остаток обрабатывают 1%-ным HCl. Получен концентрат I, йодное число 246 и 255. 1,5 *г* жирных к-т II или 1 *г* концентрата I растворяют в 30 *мл* насыщ. р-ра гексабромида I в эфире (растворимость гексабромида при 0° 0,0284, при 26° 0,0398%) и охлаждают до 0—5°. Прибавляют по каплям Br_2 до получения устойчивой красно-оранжевой окраски. После 4 час. стояния при 0—5° центрифугируют и оставляют стоять при 0—5° еще 3—5 мин., осадок бромида несколько раз промывают 30 *мл* насыщ. р-ра гексабромида I, центрифугируют и высушивают при 60°. Кол-во гексабромида I не должно превышать 0,5—0,6 *г*. К. Пузицкий

11632. **К получению адипиновой кислоты окислением циклогексанола азотной кислотой. Зильберман Е. Н., Суворова С. Н., Смолян З. С.,** Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 4, 621—627

Изучалось влияние на р-цию окисления действием HNO_3 на циклогексанол (I) до адипиновой к-ты (II) катализаторов (КТ), продолжительности р-ции, конц-ии HNO_3 и присутствия в ней органич. к-т. Максим. выход II 81—83%; миним. выход побочных продуктов: глутаровой (III) (5,6%), янтарной (IV) (3,9%) и щавелевой (V) (4,2%) к-т получается при конц-ии HNO_3 40—50%. С уменьшением конц-ии HNO_3 падает выход II и увеличивается выход III и IV; с 5—10%-ной HNO_3 III — основной продукт р-ции. В присутствии КТ (NH_4VO_3, $CuCO_3$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $NH_4VO_3 +$ + $CuCO_3$ (1 : 3) повышается выход II и падает выход IV. NH_4VO_3 подавляет образование V. В присутствии $CuCO_3$ уменьшается образование III. В присутствии наиболее активного медно-ванадиевого КТ выходы II 85,7%, III 6,8% IV 2,4% и V 0,3%. Без КТ увеличением продолжительности окисления от 50—80 мин. до 300—600 мин., а также в случае присутствия в исходной HNO_3 II, III, IV или V выход II понижается. В присутствии NH_4VO_3 продолжительность р-ции не влияет на выход II. К 390 *г* 62%-ной HNO_3 и 0,1—0,8 *г* КТ при 60—65° прибавлялили 92 *г* I. После окончания окисления смесь нагревали до 80° и продували струю воздуха. В полученной смеси к-т II, III и IV определяли методом распределительной хроматографии, а V титрованием $KMnO_4$. Приведена кривая зависимости выхода II, III и IV от конц-ии HNO_3. К. Пузицкий

11633. **Синтез разветвленных поликислот гидрогенолизом тиофеновых соединений. Бы у Хой, Си, Сыёнг** (Sur la synthèse de polyacides ramifiés par hydrogénolyse de composés thiophéniques. Buu-Hoï N. P., Sy Michel, Xuong N. D.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 5, 463—466 (франц.)

5, 5, 10, 10-Тетраметил-*н*-тетрадекандикарбоновая-1,14 к-та (I) получена гидрогенолизом 2,5-*бис*-β-[β-(5′-карбокси-2′-тиенил)-пропил]-тиофена (II) в присутствии скелетного Ni. Этим же методом из 3,4-дифенилтиофендикарбоновой-2,5 к-ты (III) получена β,β-дифениладипиновая к-та (IV), а из тиофентетракарбоновой-2,3,4,5 к-ты (V) — β,β-дикарбоксиадипиновая к-та (VI). 19,5 *г* ацетона прибавляют к 42 *г* тиофена и 63 *г* 72%-ной H_2SO_4, нагревают 4 часа при 68—70°, выливают в ледяную воду,

$$HOOC-\left[-C_4H_2S-C(CH_3)_2-\right]_2-C_4H_2S-COOH \; (II) \rightarrow HOOC-\left[-(CH_2)_4-C(CH_3)_2-\right]_2-(CH_2)_4COOH \; (I)$$

экстрагируют хлороформом, перегонкой выделяют 2,2-ди-(2′-тиенил)-пропан, выход 45—50%, т. кип. 157—158°/17 *мм*, $n^{27}D$ 1,5812, и 2,5-*бис*-β-[-(2′-тиенил-пропил]-тиофен (VII), выход 15%, т. кип. 237—240°/17 *мм* $n^{27}D$ 1,6008. 32 *г* $AlCl_3$ прибавляют при охлаждении ледяной водой к 33 *г* VII и 18 *г* CH_3COCl в 200 *мл* CS_2, оставляют на 3 часа при обычной т-ре, обрабатывают холодной разб. HCl, выделяют перегонкой 2,5-*бис*-β-[β-(5′ ацетил-2′-тиенил)-пропил]-тиофен (VIII), выход 61%, т. кип. 272—278°/0,8 *мм*; дисемикарбазон, т. пл. 228° (разл., из CH_3COOH). 20 *г* VIII в 10 *мл* диоксана перемешивают 3 часа (периодически охлаждая водой) с р-ром гипобромита Na, полученным из 16 *г* Br_2 и 32 *г* соды в 200 *мл* воды, разбавляют водой для растворения образовавшейся Na-соли II, обрабатывают хлороформом, из водн. слоя подкислением HCl-к-той выделяют II, выход 60%, т. пл. 275° (разл.; из водн. сп.). 11 *г* II в избытке водн. р-ра соды нагревают до 100°, прибавляют 4-кратное кол-во скелетного Ni, нагревают еще 4 часа, фильтрат подкисляют HCl-к-той, получают 7 *г* I, т. пл. 76° (из бзн.-петр. эф.). Аналогично проводят гидрогенолиз III, т. пл. 341° (разл.) (синтезирована конденсацией дибензоила с диэтиловым эфиром тиодигликолевой к-ты, т. кип. 164°/14 *мм*), получают *мезо*-IV, выход 78%, т. пл. 276° (из водн. сп.). V при гидрогенолизе дает VI, т. пл. 188—189°. А. Файнзильберг

11634. **Синтез метилового эфира *цис, цис*-октадиен-10, 12-овой кислоты. Аллен** (The synthesis of methyl cis-10, cis-12-octadecadienoate. Allen Robert R.), J. Organ. Chem. 1956, 21, № 1, 143 (англ.)

Окислением гептина-1 и 10-ундециновой к-ты получена октадекадиин-10,12-овая к-та. т. пл. 43°, а из нее — метиловый эфир, т. пл. 14°, $n^{25}D$ 1,4827; этот эфир гидрируют до поглощения 2 молей H_2 в присутствии катализатора, приготовленного по методу описанному ранее (Lindlar H., Helv. chim. acta, 1952, 35, 446) в этилацетате, с добавлением хинолина. Продукт р-ции кристаллизуют из ацетона (20 *мл*/*г*); фракция, кристаллизующаяся между —35 и —50°, представляет собой метиловый эфир *цис, цис*-октадекадиен-10,12-овой к-ты (I), т. пл. 1°, $n^{25}D$ 1,4690. Строение I доказано озонированием, а также изучением ИК- и УФ-спектра. При озонировании образуется 92% себациновой к-ты и двуосновные к-ты с 9,11 и 12 атомами С. В ИК-спектре имеется линия 1605 $см^{-1}$, возникающая в результате взаимодействия двух олефиновых связей, и нет линий в области 900—1000 $см^{-1}$, что указывает на отсутствие *транс*-группировки. I в р-ре CS_2 в присутствии J_2 превращается в *цис, транс*-изомер (линии 982 и 948 $см^{-1}$) и затем, частично, в *транс,транс*-изомер (сильная линия 988 $см^{-1}$). ВУФ-спектре I имеется $\lambda_{макс}$ 235 *мμ*, ε 24 100, что подтверждает *цис, цис*-структуру. Изомеризация I в присутствии J_2 приводит к сдвигу $\lambda_{макс}$ до 231,5 *мμ* и увеличению ε. А. Файнзильберг

11635. Об эфире метиленбисщавелевоуксусной кислоты. Го, Элкик (Sur l'ester méthyléne-*bis*-oxalacétique. Gault Henry, Elkik Élias), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 25, 2958—2961 (франц.)

Исследованы взаимные превращения следующих в-в ($R=C_2H_5COO$): $RC(OH)OC(R)(OH)CH(R)CH_2CHR$ (I), т. пл. 116°; $RC(OH)=C(R)CH_2HC(R)=C(OH)R$ (II), жидкость; $RC(OH)OC(R)=C(R)C_2CHR$ (III), т. пл. 81—83°. I при нагревании до 100° дает II, а при дегидратации в вакууме при 98—100° в присутствии P_2O_5 — III. II и III при перекристаллизации из разб. CH_3COOH превращаются в I. II медленно на холоду превращается в III, а III при нагревании — в II. Ранее (Blaise, Gault, C. r. Acad. sci., 1904, **139**, 139) продукту дегидратации с т. пл. 81° приписывалось строение II.

Е. Караулова

11636. Идентификация жирных кислот в виде *п*-(4-нитрофенилазо)-фенациловых эфиров и их хроматографическое разделение. Амин, Хеккер (Charakterisierung von Fettsäuren durch ihre *p*-(4-Nitro-phenyl-azo)-phenacylester und deren chromatographische Trennung. Amin El Sayed, Hecker Erich), Chem. Ber., 1956, **89**, № 6, 1496—1502 (нем.)

Предложено для идентификации жирных к-т превращать их в *п*-(4-нитрофенилазо)-фенациловые эфиры (НФЭ), обладающие высокой т-рой плавления, хорошо кристаллизующиеся и интенсивно окрашенные (с характерной экстинкцией УФ-спектров). Для получения НФЭ на Na-соль к-ты в диоксане с тетрагидрофураном (I) или в спирте действуют *п*-(4-нитрофенилазо)-фенацилбромидом (II). Образующийся красный НФЭ перекристаллизовывают из C_6H_6, спирта или ацетона. Смесь НФЭ различных карбоновых к-т. отличающихся на 2 или более CH_2-группы, можно разделить хроматографированием на Al_2O_3 или кизельгуре. Элюирование производили различными смесями циклогексана, $(C_4H_9)_2O$, CH_3NO_2, $(CH_3)_2NCHO$, октана и декана. Исходный II получен бромированием *п*-(4-нитрофенилазо)-ацетофенона (III) или действием HBr на 4'-нитро-4-диазоацетилазобензол (IV). Нагревали 3 часа (60°) 15,2 *г* $4\text{-}NO_2C_6H_4NO$ (РЖХим, 1956, 78070) и 13,5 *г* *п*-аминоацетофенона с 10-кратным кол-вом CH_3COOH, выделен III, выход 89%, т. пл. 175° (из сп.). Действием 3,3 *г* Br_2 (3 часа, 60°) на 5,6 *г* III в 4 *л* CH_3COOH после разбавления 10 *л* воды и очистки фильтрованием бензольного р-ра через Al_2O_3 получен II, выход 90%, т. пл. 182° (из сп.). К р-ру CH_2N_2 (из 7 *г* нитрозометилмочевины) в смеси 80 *мл* циклогексана и 30 *мл* CH_2Cl_2 при 0° добавляли 2 *г* хлорангидрида 4'-нитроазобензол-4-карбоновой к-ты (см. ссылку выше) в 50 *мл* CH_2Cl_2. Через 12 час. получали IV, выход 85—94%, т. пл. 184° (разл.; после очистки C_6H_6-р-ра Al_2O_3 и кристаллизации из CH_2Cl_2 с бзл.). К 60 *мл* 4 н. HBr добавляли 2 *г* неочищ. IV в 84 *мл* I, нагревали до кипения на водяной бане и получали II, выход 81%, $\lambda_{макс}$ 332 *мμ*, ε 31 900. К 3 ммолям каприловой к-ты, 5 *мл* диоксана и 5 *мл* I добавляют 2 *мл* 1 н. NaOH, затем 2 ммоля II и кипятят 2 часа (иначе, кипятят к-ту и II 3 часа в 300 *мл* 80% сп.). По охлаждении добавляют $CHCl_3$, промывают р-ром $NaHCO_3$ и водой, р-р в C_6H_6 фильтруют через Al_2O_3 и получают НФЭ с выходом 82%. Гептеновая и сорбиновая к-ты дают низкие выходы НФЭ. Константы полученных НФЭ (RCOOR') приведены ниже (последовательно даны R, т. пл. °C, ε в спирт. р-ре): CH_3, 182, 31 700; C_2H_5, 158, 31 150; C_3H_7, 154, 32 200; *изо*-C_3H_7, 164—166, 33 200; C_4H_9, 158, 31 400; *изо*-C_4H_9, 158—160, 33 000; C_5H_{11}, 135, 33 000; C_6H_{13}, 134, 32 800; C_7H_{15}, 134, 32 400; C_8H_{17}, 134, 33 200; C_9H_{19}, 134, 32 600; $C_{11}H_{23}$, 133, 32 900; $C_{13}H_{27}$, 132, 30 900; $C_{15}H_{31}$, 132, 32 400; $C_{17}H_{35}$, 132, 31 200; $(CH_3)_2CHCH_2CH=CH$, 164, 31 600; $CH_3CH=CHCH=CH$, 220, —; α-метилизовалерил, 138, 30 600; α,α-диметилизобутирил, 140, 32 400.

А. Кост

11637. Синтезы и очистка жирных кислот пиролизом их эфиров. Бейли, Турек (Synthesis and purification of fatty acids by the pyrolysis of esters. Bailey William J., Turek William N.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 7, 317—319 (англ.)

При пиролизе сложных эфиров при 520—560° образуются с выходом 86—90% свободные к-ты и эта р-ция может заменять гидролиз при очистке и получении последних, особенно в случаях легко растворимых в воде или пространственно затрудненных к-т. Этиловый эфир капроновой к-ты пропускают со скоростью 1 *г/мин* при 560°, в токе N_2, через трубку, наполненную стеклянными спиралями; приемник и ловушки охлаждают сухим льдом, выход к-ты на прореагировавший эфир 90%. Аналогично получена 2,4,6-триметилбензойная к-та (выход 88%) — из ее этилового эфира, синтезированного взаимодействием Mg-броммезитилена и этилхлорформиата (выход 50%). Получены также к-ты: каприловая, выход 89%; муравьиная, 87%; миристиновая, 86%; пальмитиновая, 86%; стеариновая, 86%; глутаровая, 94%, β-этоксипропионовая 62% (при 500°).

А. Курсанова

11638. Действие оксалилхлорида на алкил- и β-галоидоэтилкарбаматы. Наже, Мабий (Action de chlorure d'oxalyle sur les carbamates d'alcoyle et β-halogénoéthyle. Najer Henry, Mabille Philippe), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 23, 2727—2729 (франц.)

При взаимодействии $(COCl)_2$ (I) с H_2NCOOR (II) ($R = CH_3$, C_2H_5, CH_2CH_2Cl и CH_2CH_2J) бензол (III) играет роль декарбонилирующего агента. В отсутствие III образуется только $(CONHCOOR)_2$ (IV), в присутствии небольших кол-в III — смесь IV и $CO(NHCOOR)_2$ (V); при проведении р-ции в большом объеме III выделяют только V. Перечислены R, II (в молях), I (в молях), III (в *мл*), выходы в % для соответствующих IV и V: CH_3, 0,04, 0,024, 0, 98, 0; CH_3, 0,08, 0,04, 330, 7, 84; C_2H_5, 0,04, 0,024, 0, 86, 0; C_2H_5, 0,08, 0,04, 330, 0, 100; CH_2CH_2Cl, 0,01, 0,01, 0, 20, 0; CH_2CH_2Cl, 0,02, 0,01, 10, 23, 59; CH_2CH_2J, 0,02, 0,02, 0, 45, 0; CH_2CH_2J, 0,0186, 0,0093, 20, 18, 69. Перечислены IV и V (R, т. пл. °C IV, т. пл. V): CH_3, 270—271, 154—155: C_2H_5, 173, 107; CH_2CH_2Cl, 198—199, 79—80; CH_2CH_2J, 229, 85—87.

Е. Караулова

11639. Алкилирование альфа-хлорэфиров этиленовыми углеводородами. Пишнамаззаде Б. Ф., Труды Ин-та химии (АН АзССР), 1954, **13**, 49—90 (рез. азерб.)

Описан синтез ряда γ-хлорэфиров общей ф-лы $ROCH_2CH_2CHClR'$ путем алкилирования хлорметилалкиловых эфиров (ХЭ) этиленовыми углеводородами в присутствии безводн. $ZnCl_2$. Проводилось окисление непредельных эфиров, образующихся при отщеплении HCl от алкил-γ-хлорбутиловых эфиров, причем получалась смесь соответствующих алкоксиуксусных к-т и CH_3COOH. Показано, что присоединение ХЭ к олефинам идет по правилу Марковникова, в результате чего радикал $ROCH_2$ становится к наиболее гидрогенизированному С-атому. По реакционноспособности в р-ции с олефинами исследованные ХЭ располагаются в ряд: $CH_3R > C_8H_{17}R > C_2H_5R > C_4H_9R >$ *изо*-$C_5H_{11}R$ (где $R—OCH_2Cl$). Реакционноспособность этиленовых углеводородов находится в следующей последовательности: $C_2H_4 <$ *н*-$C_8H_{16} < C_3H_6 <$ *н*-$C_4H_8 <$ *изо*-$C_4H_8 <$ *н*-$C_5H_{10} <$ *изо*-C_5H_{10}. В противоположность литературным указаниям, присоединение ХЭ к олефинам происходит с большим выделением тепла и сопровождается образованием по-

бочных продуктов и значительным осмолением. Наилучшие выходы достигаются при применении $ZnCl_2$ в кол-ве 3—5%. Причиной образования побочных продуктов при синтезе γ-хлорэфиров является действие $ZnCl_2$ на исходные ХЭ. Смесь $C_2H_5OCH_2Cl$ (I) и $ZnCl_2$ нагревалась 36 час. при 54—80°, причем происходило сильное осмоление и интенсивное выделение газа неизвестного строения, который горел зеленым пламенем, растворялся в воде, не изменяясь, и обесцвечивал бромную воду; при этом получены две фракции с т. кип. 36—42° (эф.) и с т. кип. 220—235° ($n^{20}D$ 1,4607, d^{20}_{20} 1.20469), которые далее не изучались. Образование хлористых алкилов при синтезе γ-хлорэфиров по мнению авторов, происходит вследствие разложения исходных ХЭ $ZnCl_2$ с образованием HCl, который затем реагирует с продуктами присоединения $ZnCl_2$ к олефинам. Через смесь 30 *г* I хлорметилметилового эфира (II) (т. кип. 59—62°, d^{20}_{20} 1,0613) и 1 *г* $ZnCl_2$ за 18 час. пропускают 20 *л* C_2H_4 и получают метил-γ-хлорпропиловый эфир (III), выход 11,13%, т. кип. 109—112°, $n^{20}D$ 1,4102, d^{20}_{20} 1,0020. Получены γ-хлорэфиры (приведено исходное в-во, кол-во в *г*, кол-во $ZnCl_2$ в *г*, углеводород, кол-во в *л*, время пропускания в час., полученное в-во, выход в %, т. кип. в °С, $n^{20}D$, d^{20}_{20}): I (т. кип. 79—84°, d^{20}_{20} 1,0197), 35, 1,5, C_2H_4, 18, 20, $C_2H_5OCH_2CH_2CH_2Cl$, 8,81, 129—132, 1,4123, 0,9627; II 85, 2,5, C_3H_6, —, 20 при 20—25° (выдержка 24 часа), $CH_3OCH_2CH_2CHClCH_3$, 20—30, 124° и 33—34°/12 *мм*, 1,4156, 0,9572; I, 80, 3, C_3H_6, —, 4 (выдержка 12 час.), $C_2H_5OCH_2CH_2CHClCH_3$, 25, 96, 144° и 43—44°/15 *мм*, 1,4162, 0,9357, и $C_2H_5O(CH_2)_4$-$CHClC_2H_5$, 4*г*, 89—94°/15 *мм*., 1,4282, 0,9227; $ClCH_2OC_4H_9$ (т. кип. 129—132°, d^{20}_{20} 0,9478), 75, 3,5, C_3H_6, —, —, $C_4H_9OCH_2CH_2CHClCH_3$, 40, 71, 179—181° и 66—70°/15 *мм*, 1,4241, 0,9146; $ClCH_2OC_5H_{11}$ (т. кип. 146—150°, d^{20}_{20} 0,9725), 91, 3, C_3H_6, —, 24, $C_5H_{11}OCH_2CH_2CHClCH_3$, 25, 68—70°/4 *мм*, 1,4204, 0,8931; $ClCH_2OC_8H_{17}$ (т. кип. 217—218°, d^{20}_{20} 0,9235), 80, 4, C_3H_6, —, —, $C_8H_{17}OCH_2$-$CH_2CHClCH_3$, 27, 86, 141—144°/16 *мм*, 1,4380, 0,8959; II, 85, 5, *н*-C_4H_8, 30, 10, $CH_3OCH_2CH_2CHClC_2H_5$, 33,3, 132—134° и 92—94°/112 *мм*, 1,4224. 0,9521; I, 96, 3, *н*-C_4H_8, —, —, $C_2H_5OCH_2CH_2CHClC_2H_5$, 32,7, 161—163, 1,4250, 0,9344; $ClCH_2OC_4H_9$, 60, 3, *н*-C_4H_8, —, —, $C_4H_9OCH_2CH_2CHClC_2H_5$, 37, 3, 190—193° и 79—80°/8 *мм*, 1,4273, 0,9041; $ClCH_2OC_5H_{11}$, 75, 3, *н*-C_4H_8, —, —, $C_5H_{11}OCH_2CH_2CHClC_2H_5$, 34, 98, 204—207° и 78—80°/4 *мм*, 1,4154, 0,8883; $ClCH_2OC_8H_{17}$, 80, 1, *н*-C_4H_8, —, —, $C_8H_{17}OCH_2CH_2CHClC_2H_5$ 51, 42, 140—143°/12 *мм* 1,4402, 0,8947; I, 59, 1,5, *изо*-C_4H_8, —. —, $C_2H_5OCH_2CH_2CCl(CH_3)_2$, 47, 72, 91—94°/120 *мм*, 1,4225, 0,9331; $ClCH_2OC_4H_9$, 60, 2, *изо*-C_4H_8, —, —, $C_4H_9OCH_2CH_2CCl(CH_3)_2$, 48,04, 89—92°/18 *мм*, 1,4254, 0,9028; I, 34, 2, C_5H_{10}, 26 *г* (при 0°), —, $C_2H_5OCH_2CH_2CHClC_3H_7$, 32, 55, 77—79°/15 *мм*, 1,4362, 0,9298; $ClCH_2OC_5H_{11}$, 30, 2, *изо*-C_5H_{10}, —, —, $C_5H_{11}OCH_2CH_2CHClCH(CH_3)_2$, 29, 38, 113—117°/20 *мм*, 1,4265, 0,8871; II, 30 и 30 *г* C_6H_6, 1, 1-октен, 40 *г* (выдержка 72 часа), $CH_3OCH_2CH_2CHCl(CH_2)_5CH_3$, 14, 56, 104—107°/16 *мм*, 1,4434, 0,9292; I, 30, 1, 1-октен, 35 *г*, 6 при 70°, $C_2H_5OCH_2CH_2CHCl(CH_2)_5CH_3$, 13, 94, 126—129°/18 *мм*, 1,4452, 0,9173. В. Андреев

11640. Исправления к статье Сонтага, Троубриджа, Кремса «Реакции хлорангидридов жирных кислот. I. Синтез ангидридов жирных кислот» (Erratum.—), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1954, **31**, № 10, 403 (англ)

К РЖХим, 1956, 25577.

11641. Реакции акрилонитрила с алифатическими галоидопроизводными. Де-Мальде, Минищи, Паллини, Вольтерра, Куилико (Reazioni tra nitrile acrilico e alogenoderivati alifatici. De Maldé M., Minisci F., Pallini U., Volterra E., Quilico A.), Chimica e industria, 1956, **38**, № 5, 371—382 (итал.)

Исследована р-ция присоединения $CHCl_3$ (I) и CCl_4 (II) к акрилонитрилу (III). В случае I и III получен, помимо β-хлорпропионитрила (IV), образующегося в результате побочной р-ции присоединения HCl к III, α,γ,γ-трихлорбутиронитрил(V). Строение V подтверждено кислотным гидролизом до α,γ,γ-трихлормасляной к-ты (VI). Строение VI доказано каталитич. гидрогенолизом Na-соли VI (водн. р-р, скелетный Ni, давл. H_2 100 *ат*, нагревание от 30° до 110° в течение 2 дней) с образованием *н*-масляной к-ты (VII), а также превращением VI в полуальдегид малеиновой к-ты (VIII) кипячением с лед. CH_3COOH и CH_3COONa в течение 5 час. VIII характеризован *п*-нитрофенилгидразоном, т. пл. 221° (из $C_6H_5NO_2$) и превращением в янтарную к-ту обработкой KCN. VI не изменяется при нагревании с конц. H_2SO_4, что указывает на отсутствие группы -CCl_3. Из продуктов р-ции III с II выделены α,γ,γ,γ-тетрахлорбутиронитрил (IX) и два возможных рацемата динитрила 1,5,5,5-тетрахлорпентандикарбоновой-1,3 к-ты (X, т. пл. 73°, и Xa, т. пл. 83°). Строение IX подтверждено: 1. омылением до α,γ,γ,γ-тетрахлормасляной к-ты (XI). Строение XI доказано гидрогенолизом Na-соли XI (водн. р-р, скелетный Ni, давл. H_2 100 *ат*, 30°, 12 час., 100°, 20 час.) до VII. 2. Расщеплением IX конц. H_2SO_4 (нагревание 3—4 часа) до фумаровой к-ты. Строение X и Xa подтверждено кислотным омылением с образованием стереоизомерных лактонов 5,5,5-трихлор-1-оксипентандикарбоновой-1,3 к-ты (XII, т. пл. 158° (из воды), и XIII, т. пл. гидрата 70°). Строение XII и XIII доказано рядом превращений: 1. Щел. расщепление XII и XIII дало изомерные 5,5,5-трихлор-1-оксипентандикарбоновые-1,3 к-ты (XIV, т. пл.66°, и XV, т. пл.122°). 2. Восстановление XII и XIII (HJ и красный P) привело к одной и той же 5,5,5-трихлорпентандикарбоновой к-те (XVI). 3. Гидрогенолиз Na-соли XVI (водн. р-р, скелетный Ni, давл. H_2 100 *ат*, нагревание до 70° 2 дня, нагревание до 100° 1 день) дало α-этилглутаровую к-ту (XVII), т. пл. 64° (из бзл.-лигр.), S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 132°. 4. Расщепление XVI конц. H_2SO_4 (100°, 3 часа) привело к бутантрикарбоновой к-те (XVIII), т. пл. 123° (из этилацетата): S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 161°. 5. Гидрогенолиз XII (Na-соль, водн. р-р, скелетный Ni, давл. H_2 110 *ат*, нагревание до 80° 2 дня, до 100° — 1 день) дал лактон 1-оксипентандикарбоновой-1,3 к-ты (XIX), т. пл. 115° (из бзл.), восстановление XIX (HJ + P) дало XVII. 6. Гидрогенолиз XIII с последующим восстановлением полученного продукта HJ и красным P дал так же XVII. 7. Омыление XII конц. H_2SO_4 привело к лактону 1-оксибутантрикарбоновой к-ты (XX): восстановление XX (HJ, P) дало XVIII. 8. Окисление XIV щел. $KMnO_4$ привело к 1-кето-5,5,5-трихлорпентандикарбоновой-1,3 к-те (XXI), дальнейшее окисление которой посредством H_2O_2 дало 4,4,4-трихлорбутандикарбоновую-1,2 к-ту (XXII). Гидрогенолиз XXII (Na-соль, водн. р-р, скелетный Ni, давл. H_2 100 *ат*, 12 час. 60—70°+100°, 18 час.) привел к этилянтарной к-те. Для р-ции I и II с III предложен свободно-радикальный механизм с участием радикалов $\cdot CCl_3$ и $\cdot CHCl_2$, образующихся при термич. распаде II и I. Эти р-ции по механизму аналогичны р-циям теломеризации олефинов с галоидопроизводными в присутствии перекисей. Возможно каталитич. влияние хлоридов железа, так как р-ции проводились в стальном автоклаве. Смесь 1400 *г* I и 140 *г* III и небольшого кол-ва гидрохинона нагревали до 190° 3 часа и эту т-ру поддерживали еще 6 час. Отделили полимеры фильтрованием и избыток I отогнали разгонкой, на колонке получено 72 *г* IV, 27 *г* V (т. кип. 90,5°/20 *мм*, $n^{20}D$

1,4850, d_{20}^{20} 1,3602) и ~1 г хлорпроизводного с т. кип. 180°/15 мм. 10 г **V** кипятили 2 часа с 30 мл смеси конц. HCl с лед. CH_3COOH (1 : 1), получили **VI**, т. пл. 26°, т. кип. 103°/3 мм, NH_4-соль, т. пл. 131°; S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 134°. Из 10 г **V** (насыщение р-ра в 40 см CH_3OH HCl-газом) получено 9,2 г метилового эфира, т. кип. 98°/17 мм, из него, действием NH_4OH получен амид **V**, т. пл. 78° (из воды), амид **V** получен также действием NH_3 на хлорангидрид **V**. Смесь 1500 г **II**, 94 г **III** и 0,5 г гидрохинона нагревали при 158—160°. Получено 4 г **IV**; 105 г **IX** (т. кип. 94°/15 мм, $n^{20}D$ 1,4954, d_{20}^{20} 1,499) и 34 г смеси **X** и **Xa**. Для разделения 25 г смеси растворили при нагревании в 30 мл спирта, обесцветили р-р углем и после охлаждения отделили 8 г **Xa**, из маточного р-ра выделили 1 г **X**. Кипячением (2 часа) 20 г **IX** с 60 мл смеси CH_3COOH с конц. HCl (1:1) получена **XI**, т. кип. 146°/15 мм, $n^{20}D$ 1,4945; NH_4-соль, т. пл. 150°; S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 167° (из сп.), метиловый эфир (**XI** метанол, HCl (газ), 5 час., 30°), выход 4,8 г из 5 г **IX**, т. кип. 102°/17 мм; амид **XI**, т. пл. 118° (получен насыщением р-ра 5 г **IX** в 20 мл лед. CH_3COOH с 2 мл воды HCl-газом при охлаждении, с последующим разбавлением водой). Нагреванием 5 г **Xa** со смесью 6 г лед. CH_3COOH и 10 мл HCl (~2 час.) получен гидрат **XIII**, высушиванием его над P_2O_5 получен безводн. **XIII**, т. пл. 131° (из бзл.). Аналогично **XIII** омылением 3 г **X** получено 2,5 г **XII**. 4 г **X** кипятят с 35 мл CH_3OH и 1,2 мл конц. H_2SO_4, 6 час. получают 2,5 г метилового эфира **X**, т. пл. 115° (из CH_3OH). Аналогично из **Xa** получен метиловый эфир **Xa**, т. пл. 138° (из CH_3OH или бзл.). Нагреванием 2,6 г **XII** с 0,8 г NaOH в 10 мл воды получено 2,5 г **XIV**; аналогично из **XIII** получен **XV**. Кипячением 10 г гидрата **XIII** в 140 мл CH_3COOH с 3 мл воды со смесью 3 г J_2 и 8,3 г красного P (5 час.) получена **XVI**, т. пл. 118° (из воды). Окислением 5 г **XII** в 50 мл воды + 2 г KOH и 3 г Na_2CO_3 при 10—15° посредством 2 г $KMnO_4$ в 60 мл воды получено 1,8 г **XXI**, моногидрат, т. пл. 85° (из бзл.), *п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 207°. **XXI** получена также при окислении **XV** или гидрата **XIII** посредством $KMnO_4$. К р-ру 2 г **XXI** в 15 мл воды добавили 1,2 г 36% H_2O_2, нагрели несколько минут, получили **XXII**, выход 1,8 г т. пл. 162° (из воды). Г. Карпов

11642. Разложение солей карбоновых кислот действием галогенов. Джонсон, Ингем (The degradation of carboxylic acid salts by means of halogen. The Hunsdiecker reaction. Johnson Robert G., Ingham Robert K.), Chem. Revs, 1956, 56, № 2, 219—269 (англ.)

Обзор. Библ. 202 назв. И. Ц.

11643. Промежуточные продукты для синтеза оптически активных метилзамещенных кислот с длинными цепями. Часть I. Бретл, Полгар (Intermediates for the synthesis of optically active methyl-substituted long-chain acids. Part I. Brettle R., Polgar N.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1620—1622 (англ.)

В качестве возможных промежуточных продуктов для синтеза миколипеновой и микоцерановой к-т получены D-(+)-6-метокси-3-метилгексановая (**I**) и (+)-γ-метокси-α-метилмасляная (**II**) к-ты. Анодная конденсация L-(+)-монометилового эфира β-метилглутаровой к-ты (**III**) с β-метоксипропионовой к-той (**IV**) (из CH_3OH и акрилонитрила (**V**)) дает метиловый эфир **I** (**VI**), гидролизующийся в **I**. Однако ввиду сложности получения **III** и низких выходов этот метод не является достаточно перспективным. DL-**II**, полученная малоновым синтезом из 2-метоксиэтилбромида и этилового эфира метилмалоновой к-ты, расщепляется на антиподы с помощью оксиметилата цинхонидина (**VII**). Не удается расщепить DL-α-метил-γ-феноксимасляную к-ту (**VII**) через соли с бруцином, стрихнином или цинхонидином и кислый фталат (**IX**) 2-метил-4-феноксибутанола-1 (**X**) (из **VIII**) через соль с бруцином. 22,2 г этилового эфира **VIII** (из **VIII** (Bentley и др., J. Chem. Soc., 1896, 69, 171) и спирт. H_2SO_4) восстанавливают 12 г Na и 200 мл C_4H_9OH, получают **X**, выход 9,7 г, т. кип. 160°/18 мм; α-нафтилуретан, т. пл. 81° (из петр. эф.); **IX**, т. пл. 55—57°. Встряхивают **V** и CH_3OH (по 1 молю) с 2%-ным NaOH 20 мин., получают нитрил **IV**, выход 60%, т. кип. 164°, кипячением которого с конц. HCl получают **IV**, т. кип. 113—114°/17 мм. 8 г **III** (Linstead, Lunt, Weedon, J. Chem. Soc., 1950, 3333) и 10,4 г **IV** добавляют к р-ру 0,5 г Na в 250 мл CH_3OH и полученную смесь электролизуют (катод 2 Pt-пластины 2×3 см на расстоянии 1 см между ними, Pt — анод; 2,3 а) при 0° до щел. р-ции (1,5 часа), нейтрализуют лед. CH_3COOH и упаривают. К остатку добавляют 50 мл 5%-ного Na_2CO_3 и извлекают эфиром **VI**, выход 16%, т. кип. 99—101°/14 мм. Кипятят 7,2 г **VI** с р-ром 4 г KOH в 20 мл воды и 20 мл спирта 3 часа, упаривают, промывают эфиром, подкисляют и извлекают эфиром **I**, т. кип. 149—151°/12 мм, $n^{18}D$ 1,4382, $[\alpha]^{18}D$ +6,14° (с 5,1; эф.); S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 136,5° (из сп.). 23,6 г CH_3J, 49 г цинхонидина и 50 мл C_2H_5OH оставляют на 12 час.; полученный йодметилат перекрист. из воды (55,8 г) встряхивают с Ag_2O (из 70 г $AgNO_3$) в 150 мл воды 15 мин. при 0° и 3 часа при ~20°; фильтруют и центрифугируют, получают р-р **VII**. Р-р **VII** получают также другим путем: 30 г йодметилата встряхивают 2 часа с AgCl (из 10 г $AgNO_3$) и 175 мл воды, нагревают и фильтруют, высаливают (NaCl) хлорметилат цинхонидина, который переосаждают из спирта водой, а затем встряхивают с Ag_2O (из 12 г $AgNO_3$). 6,45 г DL-**II** (Prelog, Zalan, Helv. Chim. Acta, 1944, 27, 531) добавляют к 153 мл 0,32 н. р-ра **VII**, фильтруют и упаривают, соль сушат в вакууме (P_2O_5) и кристаллизуют из диоксана, выход 3,5 г, $[\alpha]^{16,5}D$ — 100° (с 3,06; сп.). Обрабатывают соль 2 н. HCl и извлекают эфиром (+)-**II**, выход 0,8 г, $[\alpha]^{16,5}D$ + 12,2° (с 15,28; эф.). (—)-**II** (разлагают соль из маточного р-ра), выход 0,9 г, $[\alpha]^{16,5}D$ — 6,9° (с 17,3; эф.). DL-**II** частично расщепляется на антиподы в виде соли с хинином или с оксиметилатом хинина. О. Охлобыстин

11644. Некоторые производные 4-кетопимелиновой кислоты и их противотуберкулезная активность. Камерино, Пателли (Alcuni derivati dell'acido 4-cheto pimelico e loro attività antitubercolare. Camerino B., Pattelli B.), Farmaco. Ed. scient., 1956, 11, № 5, 446—450 (итал.; рез. англ.)

Обычными способами получены (приведены в-во и т. пл. в °C): семикарбазон 4-кетопимелиновой к-ты, 199—200 (разл., из сп.); тиосемикарбазон 4-кетопимелиновой к-ты, 180—181 (из воды); 4-бензоилгидразонопимелиновая к-та (1,27 г 4-кетопимелиновой к-ты (**I**), 1 г бензгидразида, 10 мл сп., кипячение 1 час, выход 1,7 г), 179—180 (из сп.); 4-(*п*-аминосалицилгидразоно)-пимелиновая к-та, 85—86 (из сп.). 2 г **I** в 10 мл спирта кипятят 1 час с 0,58 мл 98%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, получают 1,7 г (3-пиридазинон-6)-β-пропионовой к-ты (**II**), т. пл. 188—189°, этиловый эфир **II** (**III**) (получен аналогично **II** из диэтилового эфира **I**), т. пл. 48—50° (из эф.), амид **II** (**IV**) из **III** и конц. NH_4OH, ~20°, 16 час., т. пл. 192—193° (из воды); гидразид **II** (**V**) (**III**, спирт, $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, кипячение 2 часа), т. пл. 117—119° (из сп.). 1 г **V** кипятят 15 мин. с ацетоном, получают 1-изопропилиден-2-(3-пиридазинон-6-пропионил)-гидразин (**VI**), т. пл. 155—156°. Все полученные соединения испытаны на противотуберкулезную активность; семикарбазид, тиосемикарбазид и гидразоны

I подавляют рост бацилл туберкулеза in vitro; II—VI неактивны. Л. Яновская

11645. Новый метод синтеза алифатических нитросоединений. Корнблум, Ларсон, Блэквуд, Муберри, Оливето, Грехэм (A new method for the synthesis of aliphatic nitro compounds. Kornblum Nathan, Larson Harold O., Blackwood Robert K., Mooberry David D., Oliveto Eugene P., Graham Galen E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 7, 1497—1501 (англ.)

В растворе $HCON(CH_3)_2$ (**I**) первичные алкилбромиды (**II**) и йодиды (**III**) реагируют с $NaNO_2$, образуя первичные нитропарафины в качестве главного и алкилнитриты в качестве побочного продукта. В присутствии мочевины (**IV**), увеличивающей растворимость $NaNO_2$, так же реагируют вторичные бромиды и йодиды. Время р-ции для II — 6, а для III — 2,5 часа, т-ра 20°. 0,3 моля 1-бромоктана, 600 *мл* I и 0,52 моля $NaNO_2$ перемешивают 6 час., выливают в 1,5 *л* воды (0°) и извлекают петр. эфиром 1-октилнитрит, выход 29%, т. кип. 37°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4127 и 1-нитрооктан (**V**), выход 60%, т. кип. 60°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4324. Также получены нитросоединения (даны выход в %, т. кип. °C/*мм*, $n^{20}D$, выход нитрита): 1-нитрогептан, 61, 68/2, 1,4284, 31%, 1-нитродекан, 57, 107/2, 1,4391, 25%, 1-нитро-3-фенилпропан (исходный 1-йод-3-фенилпропан синтезирован с выходом 73%, т. кип. 98°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5850), 58, 123/4, 1,5222, 26% и фенилнитрометан (600 *мл* I, 40 *г*, IV, 0,3 моля $C_6H_5CH_2Br$ и 0,52 моля $NaNO_2$, —20°, 5 час.), 55%, 76/2, 1,5316, бензилнитрит, выход 33%, т. кип. 44°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5010—1,5024. В случае вторичных бромидов и циклич. йодидов к реакционной смеси для связывания алкилнитритов добавляют флороглюцин (**VI**). Так же, как **V** (добавлено 40 *г* **IV**), получают 4-нитрогептан, из 4-йодгептана (**VII**), выход 60%, т. кип. 59°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4219, побочно получается 4-гептилнитрит, выход 25%, т. кип. 44°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4032. При перемешивании (45 час., 20°), 0,3 моля 2-бромоктана, 0,52 моля $NaNO_2$, 0,3 моля **VI** и 40 *г* **IV** получают 2-нитрооктан, выход 56%, т. кип. 67°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4280, и октанол-2, выход 38%, т. кип. 45°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4262, полуфталат, т. пл. 55°. Так же из бромциклопентана и бромциклогептана (42 и 54 часа) получены нитроциклопентан и нитроциклогептан, соответственно выход 57 и 55%, т. кип. 58°/10 *мм* и 70°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4540 и 1,4723. *н*-Децилнитрит, т. кип. 95°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4247; γ-фенил-*н*-пропилнитрит, т. кип. 56°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4979. Вместо **II** можно использоват эфиры *n*-толуолсульфокислоты или метансульфокислоты. При взаимодействии йодциклогексана, как в случае **VII**, с $NaNO_2$ получается циклогексен, так же реагирует бромциклогексан. Из *трет*-C_4H_9Br и C_4H_9Cl получается изобутилен. И. Котляревский

11646. Новая реакция α-нитроэфиров. Корнблум, Эйкер (A new reaction of α-nitroesters. Kornblum Nathan, Eicher John H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 7, 1494—1497 (англ.)

Эфиры α-нитрокарбоновых к-т реагируют с р-ром $NaNO_2$, давая с выходом 70—78% α-оксиминоэфиры. Предлагаемый механизм р-ции подтвержден с помощью изотопного метода: $RCH(NO_2)COOC_2H_5 + NO_2^- \rightleftarrows R\bar{C}(NO_2)COOC_2H_5(A) + HNO_2$; $2HNO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + H_2O$; $A + N_2O_3 \rightarrow RC(NO_2)(NO)COOC_2H_5$ (Б) $+ NO_2^-$; Б + основание $\rightarrow [R\bar{C}(NO)COOC_2H_5 \rightleftarrows RC(=N\bar{O})COOC_2H_5 + NO_2 \cdot$ основание. В р-цию вступают только нитроэфиры, имеющие в положении α атом H; этиловый эфир α-нитроизомасляной и диэтиловый эфир γ-карбэтокси-γ-нитропимелиновой (**I**) к-т не реагируют с $NaNO_2$. При р-ции $NO_2CH_2COOC_2H_5$ (**II**) с $NaNO_2$ образуются только CO_2, N_2O и N_2. При синтезе **II** по Родионову (см. Ж. общ. химии, 1948, **18**, 917) применен 100%-ный избыток $Na_2Cr_2O_7$; **II** промыт р-ром мочевины (**III**), выход 53%, т. кип. 64—66°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4244—1,4252. 186,8 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) прибавляют за 2 часа к 174 *г* $CH_3CH(COOC_2H_5)_2$ и 1,4 *г* 97%-ного $NaNO_2$, перемешивают 2 часа, выливают на 300 *г* льда, извлекают эфиром, промывают 10%-ным р-ром **III** и декарбоксилируют (Ulpiani C., Gazz. Chim. ital., 1905, **35**, I, 273). Этиловый эфир α-нитропропионовой к-ты (**IV**) извлекают 10%-ным р-ром Na_2CO_3, выход 15—22%, т. кип. 72—73°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4205—1,4210. Аналогично из $C_2H_5CH(COOC_2H_5)_2$ получен этиловый эфир α-нитромасляной к-ты (**V**), выход 18%, т. кип. 60°/0,08 *мм* (т-ра бани), $n^{20}D$ 1,4238. Диэтиловый эфир α-нитроглутаровой к-ты (**VI**) получен при р-ции 0,1 моля **II** с 0,1 моля этилакрилата (**VII**) и 0,5 *мл* 40%-ной $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3OH$ (**VIII**), выход 66%, т. кип. 70°/0,01 *мм* (т-ра бани), $n^{20}D$ 1,4417—1,4420. **I** получен при р-ции 0,1 моля **II** и 0,2 моля **VII** в присутствии 3 *мл* 40%-ного р-ра **VIII**, выход 89%, т. кип. 120°/0,08 *мм* (т-ра бани), $n^{20}D$ 1,4530—1,4535. Смесь р-ров 0,05 моля **IV** в 25,9 *г* абс. спирта и 0,125 моля $NaNO_2$ в 25,9 *г* H_2O оставляют на 2 дня, разбавляют водой и эфиром извлекают этиловый эфир α-оксиминопропионовой к-ты, выход 78%, т. пл. 95° (из петр. эф.). Так же за 10 дней получен этиловый эфир α-оксиминомасляной к-ты, выход 70%: т. пл. 59—60°. Р-р 0,03 моля **VI** в 32 *г* абс. спирта обработан р-ром 0,075 моля $NaNO_2$ в 16 *г* воды; через 10 дней при 18° получен диэтиловый эфир α-оксиминоглутаровой к-ты, выход 75%, т. пл. 60—61° (из пентана-бзл.). 0,4 моля этилового эфира гликолевой к-ты обработаны 0,6 моля NOCl в присутствии 0,85 моля безводн. $N(CH_3)_3$ в эфире при 0°, смесь перемешивалась 1 час, получен этиловый эфир нитритоуксусной к-ты (**IX**), выход 39%, т. кип 32—33°/7 *мм*, 118°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4050, d_4^{20} 1,1148, d_4^{30} 1,0947. **IX** легко гидролизуется при ~20°. Т. Ермолова

11647. Получение *l*- и *d*-3-аминобутина-1. Маршак-Флёри (Sur l'obtention des *l* et *d* amino-3 butyne-1. Marszak-Fleury Andrée), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 8, 1046—1047 (франц.)

3-аминобутин-1 (**I**), полученный аминолизом *n*-толуолсульфоната бутин-1-ола-3 по методу, описанному ранее (см. пат. США 2340701), т. кип. 82°, $n^{20}D$ 1,4355; d_{20}^{20} 0,822, расщеплен на оптич. изомеры с помощью водн. р-ра бромкамфорсульфокислоты; I·HCl, т. пл. 177; бензоильное производное **I**, т. пл. 122°. Исчерпывающим восстановлением **I** над скелетным Ni получен 2-аминобутан. Водн. 5—10%-ный р-р **I**, $[\alpha]^{20}D$ —22 до —25°, безводн. **I**, $[\alpha]D$ —52,2°. А. Кизилова

11648. N-формилирование аминов фтористым формилом. Ола, Кун (Notiz über die N-Formylierung von Aminen mit Formylfluorid. Oláh Georg, Kuhn Stefan), Chem. Ber., 1956, **89**, № 9, 2211—2212 (нем.)

Первичные и вторичные амины формилируются FCHO по схеме: $2RR'NH + FCHO \rightarrow RR'NCHO$ (**I**) $+ RR'NH \cdot HF$. К эфир. р-ру 0,2 моля амина прибавляют 0,12 моля FCHO при т-ре <0°; фильтруют при 20°, из р-ра эфиром извлекают **I**. Приведены **I** (RR'N, выход в %, т. кип. °C): C_2H_5NH, 89, 196—198; $(C_2H_5)_2N$, 84, 176—178; C_6H_5NH, 81, т. пл. 46—47°; $C_6H_5NC_2H_5$ 92 120/10 *мм*; $(C_6H_5)_2N$, 94, т. пл. 71—72°; $C_5H_{10}N$, 90, 220—222. Г. Крупина

11649. Синтез 1,4-диаминобутанона-2. Коробицына И. К., Юрьев Ю. К., Шведова С. Н., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 6, 1660—1662

51 *г* 1,4-дихлорбутина-2 перемешивают 8 час. с 2 *л*

конц. NH_4OH, подкисляют конц. HCl, упаривают, 70 час. извлекают эфиром; выход 1,4-диаминобутина-2 (I) 37%, т. кип. 82—84°/6 *мм*, т. пл. 41—43°. 5,4 *г* I в 360 *мл* 10%-ного р-ра KOH встряхиванием в течение 3 час. с 18,4 *г* C_6H_5COCl превращают в N,N′-дибензоил-1,4-диаминобутин-2 (II), выход 90,3%, т. пл. 210° (из сп.); 15 *г* II, 900 *мл* 90%-ной CH_3COOH и 6 *г* $HgSO_4$ оставляют на 12 час., нагревают 20 час. при 70—80°, фильтруют, отгоняют р-ритель, добавляют 300 *мл* воды; выход N, N′-дибензоил-1,4-диаминобутанона-2 (III) 72%; 3 *г* III кипятят 30 час. с 75 *мл* 98%-ной CH_3COOH + 75 *мл* конц. HCl (4 раза добавляют по 10 *мл* HCl). Р-р обесцвечивают углем, упаривают в вакууме фильтрат и экстрагируют эфиром. К почти сухому остатку добавляют 35 *мл* спирта; при 0° выпадает дихлоргидрат 1,4-диаминобутанона-2, выход 65%, т. пл. 215—216° (разл.). А. Курсанова

11650. Новый метод получения вторичных аминов. Сообщение II. Синтезы алифатических N-моноалкиламинокислот. Абэ, Цукамото, Исимура. Сообщение III. Синтезы алкилбензиламинов и алкилфенетиламинов. Абэ, Ямамото (Preparation of secondary amines. II. Synthesis of aliphatic N-monoalkylamino acids. Abe Kyuji, Tsukamoto Yoshiji, Ishimura Akira. III. Synthesis of alkylbenzylamines and alkylphenethylamines. Abe Kyuiji, Yamamoto Seiichiro), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, 1319—1322, 1322—1325 (япон.)

Сообщение II. Смесь 18,3 *г* сахарина, 8,3 *г* K_2CO_3 и 18,4 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$ нагревают 5,5 часа при 130—140°, охлаждают, выливают в воду, обрабатывают спирт. $CH_3COOONa$, фильтруют, получают 1,84 *г* N-(карбэтоксиметил)-сахарина (I), т. пл. 104—105° (из CH_3OH). 22,1 *г* I в 65 *г* 10%-ного NaOH нагревают 1 час при 100°, охлаждают, выливают в р-р HCl при 0°, получают 18,4 *г* *o*-$HOOCC_6H_4SO_2NHCH_2COOH$(II), т. пл. 159—160°. 4 *г* II и 1 *г* $NaHCO_3$ в 25 *г* 10%-ного NaOH встряхивают 30 мин. с 12,9 *г* $(CH_3)_2SO_4$, нагревают 30 мин. при 50—60° и 30 мин. при 70—80°, продукт извлекают эфиром, экстракт промывают 10%-ной NaOH и водой, получают *o*-$ROOCC_6H_4SO_2NRCH_2COOR$ (III) (R = CH_3, IV). IV в 4 *г* воды, 1,9 *г* KOH и 13 *г* спирта нагревают 1 час при 100°, спирт упаривают, остаток выливают в р-р HCl при 0°, получают 3,2 *г* *o*-$HOOCC_6H_4SO_2NRCH_2COOH$(V)(R = CH_3, VI). 1,6 *г* VI в 10 *мл* 20%-ной HCl нагревают 3 часа при 100°, HCl удаляют в вакууме, остаток сушат 3 часа при 110°, нагревают 1 час с 10 *мл* спирта, насыщают Cl_2, спирт удаляют, остаток обрабатывают небольшим кол-вом воды и K_2CO_3, продукт извлекают эфиром, через экстракт пропускают сухой HCl (газ), получают 0,8*г*, $CH_3NHCH_2COOH \cdot HCl$ (VII), т. пл. 167—168°. 2,4 *г* VI в 15 *мл* 20%-ной HCl нагревают 3 часа при 130—140°, фильтруют с углем, фильтрат упаривают, остаток обрабатывают 10 *мл* абс. спирта, насыщают HCl (газом), нагревают 1 час при 100°, спирт удаляют, к остатку прибавляют небольшое кол-во воды и K_2CO_3, извлекают эфиром, через экстракт пропускают сухой HCl (газ), получают 0,8 *г* $CH_3NHCH_2COOC_2H_5 \cdot HCl$, т. пл. 123—124°; пикрат, т. пл. 146—147°. 18,5 *г* K-соли II, 34 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3C_2H_5$ и 100 *мл* ксилола кипятят 7 час. при 160—170°, охлаждают, добавляют спирт. NaOH, ксилол упаривают, остаток кипятят 1 час с спирт. KOH, спирт удаляют, остаток выливают в HCl при 0°, смесь экстрагируют эфиром, получено 6,4 *г* (V, R = C_2H_5, VIII). 7,5 *г* VIII в 25 *мл* конц. HCl кипятят 3 часа при 130—140°, обрабатывают аналогично $CH_3NHCH_2COOC_2H_5$, получают 3,4 *г* $C_2H_5NHCH_2COOC_2H_5 \cdot HCl$ (IX), т. пл. 136—137°; пикрат, т. пл. 122—124°. 3 *г* II в 15 *мл* конц. HCl нагревают 3,5 часа при 130—140°, охлаждают, выделяют 0,8 *г* N-(карбоксиметил)-сахарина, т. пл. 211—212°, из маточного р-ра получено 0,7 *г* глицин·HCl, т. пл. 173—175°, $C_2H_5OOCCH_2NH_2 \cdot HCl$, т. пл. 142—144°; пикрат, т. пл. 153—155°. 22,6 *г* Na-соли сахарина и 22,1 *г* $Br(CH_2)_2COOC_2H_5$ нагревают 5 час. при 170—180°, обрабатывают аналогично I, получают 25,5 *г* N-(2-карбэтоксиэтил)-сахарина (X), т. пл. 96—97° (из CH_3OH), 3,5 *г* сахарина возвращено. 24,3 *г* X в 120 *г* 10%-ного NaOH нагревают 30 мин. при 100°, выливают в HCl при 0°, получают 21,2 *г* *o*-$HOOCC_6H_4$-$SO_2NHCH_2CH_2COOH$ (XI), т. пл. 170—171°. 10 *г* XI и 3 *г* $NaHCO_3$ в 44 *г* 10%-ного NaOH обрабатывают 24 *г* $(CH_3)_2SO_4$, аналогично III, получают *o*-$ROOCC_6H_4SO_2NRCH_2CH_2COOR$ (XII) (R = CH_3, XIII), масло. XIII кипятят с 5,4 *г* NaOH, 17 *г* воды и 34 *г* спирта, обрабатывают аналогично VI, получают 8,1 *г* *o*-$HOOCC_6H_4SO_2NCH_3CH_2CH_2COOH$ (XIV); масло. 4,9 *г* XIV в 30 *мл* 20%-ной HCl нагревают 3 часа при 130—134°, получают 4,5 *г* *o*-$HOOCC_6H_4SO_3H \cdot CH_3NHCH_2$-$CH_2COOH$, т. пл. 172—174° (из сп.).

Сообщение III. Смесь 1 моля N-бензилсахарина и 2 молей KOH упаривают, получена ди-K-соль *o*-$HOOCC_6H_4SO_2NHCH_2C_6H_5$, которую нагревают 7 час. при 150—160° с ксилольным р-ром *n*-$CH_3C_6H_4SO_2OR$ (R = алкил), получают *o*-$HOOCC_6H_4SO_2N(CH_2C_6H_5)R$ (XV). 1 *г* XV и 30 *мл* конц. HCl нагревают 2—5 час. при 130—140°, получают $RNHCH_2C_6H_5 \cdot HCl$ (XVI). Приведены (R, выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, 75,—; C_4H_9, 74,—; *изо*-C_4H_9, 19,2, 175—176; $C_2H_5CH(CH_3)$, 15, 177—180. Смесь 18,3 *г* сахарина, 7,6 *г* K_2CO_3 и 22 *г* $C_6H_5CH_2CH_2Br$ нагревают 7 час. при 220°, продукт промывают разб. Na_2CO_3, выделяют 23,5 *г* N-фенетилсахарина (XVII), т. пл. 134—135° (из CH_3OH). 8,6 *г* XVII в 26,4 *г* 10%-ного NaOH нагревают 10 мин. при 100°, охлаждают, выливают в HCl при 0°, получают 8,7 *г* *o*-$HOOCC_6H_4SO_2NHCH_2CH_2C_6H_5$ (XVIII), т. пл. 110° (из эф.-петр. эф.), 5,7 *г* XVIII в 17,6 *г* 10%-ного NaOH нагревают 10 мин., затем нагревают с 6 *г* $(CH_3)_2SO_4$ 10 мин. при 30—40°, 3 часа при 50—70°, обрабатывают спирт. KOH, спирт удаляют, остаток нагревают 2 часа при 130—140° с 50 *мл* 20%-ной HCl, получают $CH_3NHCH_2CH_2C_6H_5 \cdot HCl$, т. пл. 161° (из сп.). Аналогично получен $C_2H_5NHCH_2CH_2C_6H_5 \cdot HCl$, т. пл. 180°; пикрат, т. пл. 130°. Сообщение I см. J. Pharmac. Soc. Japan, 1952, 72, 270.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 1, 177. K. Kitsuta

11651. Новый метод получения вторичных аминов. IV. Синтез этилендиамина, этаноламина, триметилендиамина и производных пропаноламина. V. Синтез алифатических вторичных аминов. VI. Синтез β-метиламино-α-фенилпропана и γ-метиламино-α-фенилбутана. VII. Механизм сахаринового метода. Абэ (第2級アミンの新合成法.第4報.エチレンジアミン，エタノールアミン，トリメチレンジアミン及びプロパノールアミン誘導體の合成.第5報.脂肪族第2級アミンの合成.第6報.β-メチルアミノ-α-フエニルプロパン及びγ-メチルアミノ-α-フエニルブタンの合成.第7報.サツカリン法の反應機構に就いて.阿部久二), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 2, 153—159; 159—164; 164—167; 168—171 (япон.; рез. англ.)

Сообщение IV. 33 *г* K-соли сахарина (I — основание, Ia — соль) и 56 *г* $BrCH_2CH_2Br$ (II) нагревают 12 час. при 220—230°, непрореагировавший II отгоняют, остаток выливают в воду, извлекают горячим спиртом 22 *г* N-(β-бромэтил)-сахарина (III), т. пл. 95—96° (из сп.), в остатке 14,5 *г* α,β-дисахариноэтана (IV), т. пл. 246—247° (из CH_3COOH). Аналогично 11 *г* Ia, 19 *г* II и 40 *мл* $HCON(CH_3)_2$ нагревают 1 час на водяной бане и 1 час при 130—140°, выход III 13 *г*. 22 *г* Ia, 4,7 *г* II и 60 *мл* $HCON(CH_3)_2$ дают 7,3 *г* IV. 14,5 *г* III, 7,4 *г* *o*-$C_6H_4(CO)_2NH$ и 3,5 *г* K_2CO_3 нагревают 1,5 часа при 150—160°, выливают в воду, выход α-сахарино-β-фтал-

имидоэтана 13 *г*, т. пл. 185—186° (из разб. CH_3COOH). 29 *г* **III**, 18 *г* CH_3COOK и 25 *г* лед. CH_3COOH нагревают 7 час. при 180—190°, отгоняют половину CH_3COOH, остаток нагревают 4 часа, охлаждают и после добавления воды получают 22,6 *г* N-(β-ацетоксиэтил)-сахарина (**V**), т. пл. 85—86° (из CH_3OH). 11 *г* **Ia** и 12 *г* $ClCH_2CH_2OH$ нагревают 5 час. при 160—170°, продукт обрабатывают как указано выше, получают 9,7 *г* N-(β-оксиэтил)-сахарина (**VI**), т. пл. 104—105° (из CH_3OH). 2,7 *г* **V** и 20 *мл* 10%-ной HCl нагревают 1 час при 100°, выход **VI** ~100%. 11 *г* **Ia**, 14 *г* *n*-$CH_3C_6H_4$-$SO_3CH_2CH_2Cl$ и 8 *г* ксилола нагревают 3 часа при 150—160°, р-ритель удаляют, остаток нагревают 3 часа, добавляют воду, экстрагируют $CHCl_3$, перегонкой вытяжки получают 9 *г* N-(β-хлорэтил)-сахарина, т. кип. 180—185°/3 *мм*, т. пл. 80—81° (из CH_3OH). 12,1 *г* **Ia** и 10 *г* $BrCH_2CH_2OC_6H_5$ нагревают 1 час при 230—240°. выход N-(β-феноксиэтил)-сахарина 12,5 *г*, т. пл. 81—82° из сп.). 2 *г* **IV**, обработанные по ранее описанному способу (Sugasawa, Abe, J. Pharmac. Soc. Japan, 1952, **72**, 270), дают 0,55 *г* $(CH_2NHCH_3)_2 \cdot 2HCl$, т. пл. 235—237°. 7,8 *г* **IV** обрабатывают по методике, описанной ранее для получения $C_2H_5NHCH_2CH_2C_6H_5$ (см. пред. реф.), получают 1,9 *г* $(CH_2NHC_2H_5)_2 \cdot 2HCl$, т. пл. 255—259°. Аналогично получены следующие соединения: CH_3NH; $CH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$, т. пл. 130—131°; $C_2H_5NHCH_2CH_2NH_2 \cdot$ $\cdot 2HCl$, т. пл. 165—167°; $CH_3NHCH_2CH_2OH$, масло, пикрат, т. пл. 147—149°; $C_2H_5NHCH_2CH_2OH$, масло, пикрат, т. пл. 125—126°; $CH_3NHCH_2CH_2OC_6H_5 \cdot HCl$, т. пл. 174—175°; $C_2H_5NHCH_2CH_2OC_6H_5 \cdot HCl$, т. пл. 171—172°. 13 *г* $CH_3NHCH_2CH_2Cl \cdot HCl$, 20 *мл* воды и 25%-ный водн. р-р амина HNR′R″ нагревают в бомбе 10 час. при 100°, охлаждают, подщелачивают твердым NaOH, верхний слой амина и эфирную вытяжку нижнего слоя соединяют, после перегонки получают $CH_3NHCH_2CH_2NR'R''$ (приведены R′, R″, выход в %, т. кип. в °C, т. пл. в °C солей): H, C_2H_5, 68,6, 130—133, дипикрат $\cdot H_2O$, 175—177; CH_3, CH_3, 53, 135—140, дипикрат, 206—207; C_2H_5, C_2H_5, 40, 150—155; дипикрат$\cdot H_2O$, 145—147; H, CH_3, 53, 110—113; 2HCl-соль, 235—237; H, H, 50, 105—110; 2HCl-соль, 130—131. 12 *г* $CH_2 = CHCH_2Br$, 26,5 *г* **Ia** и 100 *мл* $HCON(CH_3)_2$ нагревают 2 часа на водяной бане, продукт обрабатывают как обычно, получают 19,6 *г* 2-аллилсахарина (**VII**), т. пл. 88—89° (из сп.). 7,5 *г* **VII** дают 2,1 *г* $CH_3NHCH_2CH = CH_2$, т. кип. 61—66°; пикролонат, т. пл. 227—230° (разл.; из воды). 27,5 *г* **Ia**, 10 *г* $Br(CH_2)_3Br$ и 80 *мл* $HCON(CH_3)_2$, обработанные как в случае **IV**, дают 16,4 *г* α,γ-дисахаринопропана, т. пл. 197° (из CH_3COOH). Из 22 *г* **Ia**, 50,5 *г* $Br(CH_2)_3Br$ и 80 *мл* $HCON(CH_3)_2$ синтезируют 25,5 *г* 2-(γ-бромпропил)-сахарина (**VIII**), масло. 30,4 *г* **VIII** обрабатывают как в случае **V**, выход 2-(γ-ацетоксипропил)-сахарина (**IX**) 25,5 *г*, т. пл. 128—129° (из CH_3OH). 14 *г* **IX** и 30 *мл* 10%-ной HCl при нагревании (1 час., 100°) дают 11,4 *г* 2-(γ-оксипропил)-сахарина, масло. Взаимодействием 16,6 *г* **Ia**, 13,4 *г* *o*-$C_6H_4(CO)_2$-$N(CH_2)_3Br$ и 60 *мл* $HCON(CH_3)_2$ при нагревании (4 часа, 100° и 1 час, 130—140°) получают 15 *г* α-сахарино-γ-фталимидопропана (**X**), т. пл. 202° (из CH_3COOH). Аналогично 6 *г* **VIII**, 3,3 *г* *o*-$C_6H_4(CO)_2NH$ и 20 *мл* $HCON(CH_3)_2$ дают 4,3 **X**. Из **Ia**, $Br(CH_2)_3OC_6H_5$ и $HCON(CH_3)_2$ синтезируют 2-(γ-феноксипропил)-сахарин, выход 80%, т. пл. 87—88° (из CH_3OH).

Сообщение V. 0,03 моля **Ia**, 0,02 моля RX и 30 *мл* $HCON(CH_3)_2$ нагревают 3—4 часа при 100°, выливают в разб. Na_2CO_3, экстрагируют $CHCl_3$, после удаления р-рителя получают 2-алкилсахарин (**XI**). **XI** обрабатывают обычным способом, получают вторичный амин (**XII**) (приведены RX, выход **XI** в %, т. пл. **XI** и **XII** в °C, выход **XII** в %, т. пл. **XII**$\cdot$HCl): CH_3J, 95, 129—130, $(CH_3)_2NH$, 78,8, 169—170; C_2H_5J, 95, 93—94, $C_2H_5NHCH_3$, 72, 126—128; C_3H_7Br, 90, 66—68, $C_3H_7NHCH_3$, 67,4, 145—147; C_4H_9Br, 90,3, 38—39; $C_4H_9NHCH_3$, 66, 170—171; *н*-$C_6H_{13}Br$, 90,8, масло; *н*-$C_6H_{13}NHCH_3$, 43,3, 180—181; *н*-$C_8H_{17}Br$, 91,4, масло; *н*-$C_8H_{17}NHCH_3$, 43, 179—180; *н*-$C_{10}H_{21}Br$, 94,2, масло; *н*-$C_{10}H_{21}NHCH_3$, 42, 179—180; *н*-$C_{12}H_{25}Br$, 96, 49—50; *н*-$C_{12}H_{25}NHCH_3$, 45, 175—176; $C_6H_5CH_2Cl$, 91, 112—113, $C_6H_5CH_2NHCH_3$, 75,5, 177—178. 22,1 *г* **Ia**, 18,3 *г* *изо*-C_3H_7Br и 60 *мл* $HCON(CH_3)_2$ после нагревания (8 час., 100°) и обычной обработки дают 20,2 *г* нейтр. в-ва, которое после обработки CH_3OH превращается в легко растворимый N-изопропилсахарин (**XIII**), выход 8,5 *г*, т. пл. 62—64° (из CH_3OH), при этом также выделен труднорастворимый *o*-$C_6H_4SO_2N = COR$ (**XIV**), R = *изо*-C_3H_7, т. пл. 138° (из CH_3OH). Аналогично получены легко растворимый N-(*втор*-бутил)-сахарин (**XV**), т. пл. 80—83° (из CH_3OH), и труднорастворимый **XIV** (R = *втор*-бутил) (**XVI**), т. пл. 62—64° (из CH_3OH) (25,8 и 31,9% соответственно). **XIII** дает 65% $CH_3NHCH(CH_3)_2$, пикрат, т. пл. 133—135° (из воды). Из **XV** получено 75% $CH_3NHCH(CH_3)C_2H_5$. Р-цией **Ia**, *изо*-C_4H_9Br и $HCON(CH_3)_2$ синтезировано 84,9% 2-изобутилсахарина (**XVII**) (масло), который дает 69% CH_3NHCH_2-$CH(CH_3)_2$ (HCl-соль, т. пл. 178—179° (из сп.). Приведены ИК-спектры поглощения **XIII** — **XVII**.

Сообщение VI. К 16,3 *г* $C_6H_5CH_2CH(CH_3)OH$ (**XVIII**) прибавляют по каплям (0°) в течение 1,5 часа 13,5 *г* PBr_3, смесь оставляют стоять ~12 час. при ~20°, выливают в ледяную воду, промывают 5%-ным NaOH и водой, встряхивают с 1 *мл* конц. H_2SO_4 и перегоняют, получают 12,6 *г* $C_6H_5CH_2CH(CH_3)Br$ (**XIX**), т. кип. 88—89°/4 *мм*. К 13,6 *г* **XVIII** в 60 *мл* C_5H_5N прибавляют при <10° 23,7 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, перемешивают 5 час. при 10—15°, выливают в ледяную воду, полученное в-во промывают бензином, получают 27,5 *г* $C_6H_5CH_2CH(CH_3)OSO_2C_6H_4CH_3$-*n*, т. пл. 91—93°. 10 *г* **XIX**, 13,2 *г* **Ia** и 50 *мл* $HCON(CH_3)_2$ нагревают 5 час. при 100° и 2 часа при 130—140°, $HCON(CH_3)_2$ удаляют в вакууме, из осадка извлекают эфиром 10,7 *г* нейтр. масла (A), состоящего из смеси N-(β-фенилизопропил)-сахарина и **XIV** (R = $C_6H_5CH_2CHCH_3$), масло. 6 *г* A нагревают 2 часа при 100° с 2 *г* NaOH, 2 *мл* воды и 20 *мл* CH_3OH, избыток CH_3OH удаляют в вакууме, остаток выливают при 0° в HCl, получают 5,3 *г* быстро отделяющегося *o*-$HOOCC_6H_4SO_2NHCH(CH_3)CH_2C_6H_5$ (**XX**), масло, и 0,4 *г* медленно кристаллизующегося *o*-HOOC-$C_6H_4SO_2NH_2$, т. пл. 154—156° (из CH_3OH). К 5,3 *г* **XX** в 20 *мл* 10%-ного NaOH добавляют 1 *г* $NaHCO_3$ и 6 *г* $(CH_3)_2SO_4$, выдерживают 30 мин. при 0°, 1 час при 50—60° и 30 мин. при 70—80°, выделившееся в-во промывают разб. NaOH, кипятят 2 часа с 1,6 *г* NaOH, 2 *мл* воды и 10 *мл* спирта, р-р подкисляют HCl, спирт удаляют в вакууме, остаток (4 *г*) кипятят 10 час. при 130—140° со 100 *мл* конц. HCl, подщелачивают и продукт перегоняют с паром в разб. HCl, получают 1,2 *г* (30% считая на **XIX**) $CH_3NHCH(CH_3)CH_2C_6H_5 \cdot HCl$, т. пл. 131—133° (из сп. + эф.); пикрат, т. пл. 122° (из CH_3OH). Аналогично $C_6H_5CH_2CH_2CH(CH_3)Br$ дает 28,5% $CH_3NHCH(CH_3)CH_2CH_2C_6H_5 \cdot HCl$, т. пл. 97—98° (из сп. + эф.); пикролонат, т. пл. 164—166°.

Сообщение VII. Характерной особенностью сахаринового метода является исключительная легкость кислого гидролиза на последней стадии. Присутствие HOOC-группы в орто-положении чрезвычайно облегчает этот процесс по сравнению с гидролизом арилсульфонамидов. Причина, по-видимому, заключается в том, что электронная плотность атома S понижена благодаря действию +*E*-эффекта и орто-эффекта положительной HOOC-группы, что облегчает атаку атома S молекулой воды. Кроме того, растворимость в-ва в воде повышена за счет присутствия HO-группы.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 3, 1778. K. Kitsuta

11652. О взаимодействии окиси дивинила с аминами. **Петров А. А., Альбицкая В. М.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 7, 1907—1909

Реакция окиси дивинила с первичными и вторичными аминами проходит по правилу Марковникова с образованием алкиламинобутенолов $CH_2=CHCHOHCH_2$-NRR^1 (I). Присоединению способствует щелочность среды. К избытку водн. 35—40%-ного р-ра амина добавляют по каплям при размешивании окись дивинила. Через 8—10 час. обрабатывают K_2CO_3 и выделяют I перегонкой. Получены I (приведены R, R′, выход в %, т. кип. в °C/20 *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. пикролоната в °C): H, CH_3, 65, 80,5—81, 1,4608, 0,9282, 192—193; H, C_2H_5, 72, 86—87, 1,4570, 0,9114, 211—212 (разл.); H, C_3H_7, 83, 95—96, 1,4580, 0,8991, 179—180; H, C_3H_7-*изо*, 80, 89—94/21 *мм*, 1,4508 (25°), —, —; H, C_4H_9, 82, 108—109, 1,4588, 0,8906, 181—182. Получены I ($R = R^1$): CH_3, 78, 57,5—58,5, 1,4508, 0,8939, 95—96; C_2H_5, 84, 76,5 и 71—72°/19 *мм*, 1,4470, 0,8705, 109; C_3H_7, 66, 101, 1,4480, 0,8598, 81—82; C_4H_9, 86, 127, 1,4508, 0,8560, 98—99. Г. Крупина

11653. N-винилпроизводные. I. Синтез винил- и изопропенилизоцианатов. **Харт** (Dérivés N-vinyliques. I. Synthèse des isocyanates de vinyle et d'isopropényle. Hart R.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 3-4, 291—296 (франц.; рез. англ.)

Взаимодействием $CH_2=C(R)COCl$ (I) (здесь и далее R = H (Ia) и R = CH_3 (Iб) с NaN_3 получены соответственно $CH_2=C(R)NCO$ (IIa, б) с почти колич. выходами. Промежуточно образовавшиеся $CH_2=C(R)CON_3$ (IIIa, б), разлагают в присутствии ингибитора полимеризации. Гидролиз IIa, б (к-той или щелочью) дает с колич. выходом соответствующий $CH_3C(R)O$ (IVa, б) через стадии II → $CH_2=C(R)NH_2$ → $CH_3C(R)=NH$ → IV. К 1,4 моля NaN_3 в 250 *мл* воды постепенно добавляют (0—10°) 1,2 моля Ia в 300 *мл* толуола; толуольный слой промывают 10%-ным Na_2CO_3, водой и сушат ~2 часа (~10°). В 20 *мл* полученного р-ра IIIa добавляют 6,5 *г* динитробензола (ингибитор) и нагревают до 80—85°; после окончания выделения N_2 добавляют по каплям остальное кол-во р-ра IIIa (80—90°) и кипятят 1 час; получают 78—86% IIa, т. кип. 38—39°/760 *мм*, $n^{25}D$ 1,4162. Аналогично из Iб и NaN_3 получают IIб, выход 79—84%, т. кип. 62—63°/760 *мм*, $n^{25}D$ 1,4170. К 10 *мл* 12 н. HCl и 50 *мл* ацетона (V) постепенно при охлаждении добавляют р-р 7,5 *г* IIa (или соответственно IIб) в 50 *мл* V, выделяют IVa (или IVб) и NH_4Cl (90%); гидролиз также может быть проведен в присутствии следов H_3PO_4. IIa, б легко полимеризуются (~20°) и сополимеризуются с другими винильными мономерами. IIa, б раздражают дыхательные пути и являются сильными лакриматорами. А. Кизилова

11654. Реакции высших алифатических аминов. VI. Получение производных тиомочевины. **Эриксон** (Reactions of long-chain amines. VI. Preparation of thioureas. Erickson John G.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 483—484 (англ.)

N,N′-диалкилзамещ. производные тиомочевины ф-лы RNHCSNHR′ (I) получены тремя способами. Метод А. 1 моль RNH_2 и 2 моля $(NH_2)_2CS$ нагревают при перемешивании 10—15 мин. при 170—180°, после кристаллизации из C_6H_6, технич. гептана или $(CH_3)_2CHOH$ получают I (R′ = H). Метод Б. 1,1 моля R′NCS прибавляют при 25° к р-ру RNH_2 в C_6H_6 или толуоле, I отделяют и кристаллизуют из C_6H_6. Метод В. 1 моль CS_2 нагревают (100°, ~12 час.) с 2 молями RNH_2 в толуоле. Получены I (приведены R, R′, метод получения, выход I в %, т. пл. в °C): $C_{12}H_{25}$, H, A, 45, 103—103,8; $C_{12}H_{25}$, CH_3, Б, 99, 68—69; $C_{12}H_{25}$, C_2H_5, Б, 96, 55—56; $C_{12}H_{25}$, C_4H_9, Б, 96, 61—63; $C_{12}H_{25}$, $C_{12}H_{25}$, В, 93, 77—78; $C_{12}H_{25}$, $CH_2=CHCH_2$, Б, 53, 56—57,5; $C_{12}H_{25}$, C_6H_5, Б, 79, 72—76; $C_{18}H_{37}$, H, A, 73, 114,5—115,5; $C_{18}H_{37}$, $CH_2=CHCH_2$, Б, 82, 79—80,5; $C_{18}H_{37}$, C_6H_5, Б, 79, 84—85. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 43276. Е. Цветков

11655. Реакции производных метилциклопропилкарбинола. **Пирсон, Ланджер** (Reactions of methylcyclopropylcarbinyl derivatives. Pearson Ralph G., Langer Stanley H.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 5, 1065—1068 (англ.)

Известно, что метиловый эфир изохолестерина (I), которому предположительно приписана структура, содержащая циклопропановое кольцо, в кислом метанольном р-ре легко перегруппировывается в метиловый эфир холестерина (II), а в кислом спирт. р-ре дает этиловый эфир изохолестерина. Рассматривая метилциклопропилкарбинол (III) как аналог изохолестерина, авторы изучили поведение III в кислом метанольном р-ре и показали, что при этом гладко образуется метиловый эфир III (IV), а не ожидаемый метиловый эфир пентен-3-ола-1 (V). В кислом спирт. р-ре IV дает этиловый эфир III (VI), но реагировал, примерно, в 100 раз медленнее, чем I. С небольшим выходом V был получен лишь при продолжительном кипячении IV в кислом метанольном р-ре, причем скорость этой р-ции была, примерно, в 10^5 раз меньше, чем подобной р-ции I. Рассмотрение ИК-спектров и других физич. данных показало, что V имеет, вероятно, *транс*-структуру. Из ИК-спектров также следует, что при получении V в продуктах р-ции остается непрореагировавший IV. Таким образом, IV более склонен к р-циям обмена, не сопровождающимся перегруппировками, чем I. Это явление объяснено авторами на основе концепции резонанса. К р-ру 0,10 моля III в 40 *мл* ксилола прибавляют 0,10 моля натрия, оставляют на 1 час при ~20°, затем нагревают 2,5 часа при 100°, прибавляют 0,15 моля CH_3J, оставляют на 12 час. при ~20° и после перегонки получают IV, выход 0,02 моля, т. кип. 93,8—94,0°/753 *мм*, $n^{20}D$ 1,4040, $n^{25}D$ 1,4020, d_4^{20} 0,819, d_4^{25} 0,814. Смесь 0,10 моля III, 0,005 моля моногидрата *n*-толуолсульфокислоты (VII) и 37 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа, нейтрализуют р-ром NaOH, прибавляют 45 *мл* воды, верхний слой промывают водой и объединенные водн. р-ры перегоняют. Первые 20 *мл* дистилата разбавляют 20 *мл* воды, верхний слой промывают водой и водн. р-ры вновь перегоняют. Повторение перегонок и промывания водой дало IV с выходом 60%. Смесь 0,07 моля IV, 0,003 моля VII и 13 *мл* абс. спирта кипятят 2 часа, затем обрабатывают, как описано выше, при приготовлении IV из III и получают VI, выход 29%, т. кип. 110,5—110,8°, $n^{20}D$ 1,4072, $n^{25}D$ 1,4052, d_4^{20} 0,812. *Транс*-пентен-3-овую к-ту восстанавливают $LiAlH_4$ и получают *транс*-пентен-3-ол-1 (VIII), т. кип. 136—137°, $n^{25}D$ 1,4322—1,4324; 1-нафтилуретан, т. пл. 92—92,5°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 53,5—54° (из водн. сп.). При охлаждении твердой CO_2 в ацетоне 0,054 моля VIII по каплям прибавляют к 0,058 моля NaH, оставляют медленно нагреваться до ~20° (5 час.), прибавляют 0,064 моля CH_3J, оставляют на ~12 час. при ~20° и после перегонки получают V, выход 54%. Смесь 0,056 моля IV, 0,10 моля III, 0,013 моля VII и 40 *мл* CH_3OH кипятят 8 дней, обрабатывают, как описано выше при приготовлении IV из III, и получают V, выход 20%. При озонировании V получен CH_3CHO, выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона. В. Андреев

11656. Новые соединения с малыми циклами. **Робертс** (New small-ring compounds. Roberts John D.), Rec. Chem. Progr., 1956, **17**, № 2, 95—107 (англ.)

Обзор методов получения и р-ций производных циклобутана и циклобутена. Библ. 29 назв. В. Антонов

11657. Тетраарилциклопентадиены. Мер, Беккер, Шпёри (Tetraarylcyclopentadienes. Mehr Louis, Becker Ernest I., Spoerri Paul E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 984—989 (англ.)

Симм- и *асимм*-тетраарилциклопентадиены (I), показавшие удовлетворительные результаты как полупроводники в ксерографич. процессе, синтезированы по схеме: 1,2,4,5-тетраарилпентандионы-1,5 (II) → 1,2,3,5-тетраарилциклопентандиолы-1,2 (III) → I.

n-$R^1C_6H_4$, n-$R^2C_6H_4$, $C_6H_4R^4$-n, $C_6H_4R^3$-n I

Исходные *симм*-II ($R^1 = R^4$, $R^2 = R^3$) получены конденсацией α-арилацетофенонов n-$R^1C_6H_4COCH_2C_6H_4R^2$-n (IV) с CH_2O в присутствии KOH (ср. Ziegler K., Schnell B., Liebigs Ann. Chem., 1925, **445**, 266); *асимм*-II синтезированы конденсацией IV с α-фенилакрилфеноном $C_6H_5COC(C_6H_5) = CH_2$ (V). Строение I доказано переводом их в соответствующие циклоны (VI) путем взаимодействия I с n-нитрозодиметиланилином (VII) и последующим гидролизом образующегося анила (VIII). К р-ру или суспензии IV в CH_3OH при 45° добавляют формалин и р-р KOH в 5 *мл* воды, через 1 час смесь встряхивают (24 часа, ~20°), выпадает *симм*-II (приведены R′, R^2, кол-ва IV, CH_2O и KOH в *г*, кол-во CH_3OH в *мл*, выход *симм*-II в %, т. пл. в °C (из CH_3COOH)): Cl, H, 30,0, 1,96, 7,5, 500, 94, 175,5—178; CH_3, H, 30,0, 2,11, 7,6, 400, 86, 132—133; H, OCH_3, 30,0, 1,96, 7,0, 500, 82, 148,5—149,5; H, Cl, 15,0, 0,96, 3,65, 300, 90, 170,5—171,5; H, CH_3, 5,0, 0,96, 3,65, 75, 74, 160—161; H, OCH_3, 8,0, 0,53, 1,99, 200, 92, 148—149; H, $N(CH_3)_2$, 15,0, 0,96, 3,48, 400, 32, 210—211 (из этилацетата). К р-ру 0,50 моля бензила в 1250 *мл* эфира приливают в атмосфере N_2 эфирный р-р CH_3MgJ (из 0,50 моля CH_3J и 0,55 *г-атома* Mg) в течение 3 час., нагревают смесь 15 мин., добавляют по каплям р-р 30 *г* NH_4Cl в 100 *мл* воды, эфирный р-р декантируют, шламм промывают эфиром, из эфирного р-ра получают метилбензоин (IX), выход 74%, т. пл. 67—68° (из 170 *мл* CCl_4—100 *мл* петр. эф.; промыт петр. эф.). К нагретому до начала кипения р-ру 0,044 моля IX в 50 *мл* CH_3COOH прибавляют 4 *мл* конц. H_2SO_4-CH_3COOH (1 : 1), через 4—5 мин. нагревания выливают смесь в 200 *мл* воды, выпадает V, выход 79%, т. кип. 190°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,6042. 0,005 моля V и 0,005 моля $C_6H_5NHNH_2$ в 10 *мл* C_2H_5OH нагревают 10 мин., по охлаждении выпадает 1,3,4-трифенилпиразолин, выход 79%, т. пл. 135—136° (из этилацетата). К суспензии IV в CH_3OH приливают р-р V в 5 *мл* CH_3OH и р-р KOH в CH_3OH, встряхивают смесь до растворения, через несколько часов (25—28°) смесь охлаждают, выпадает II ($R^1 \neq R^2$, $R^3 = R^4 = H$) (приведены: R^1, R^2, IV в *г*, V в *г*, KOH в *г*, CH_3OH в *мл*, время р-ции в час., выход II в %, т. пл. в °C (из CH_3COOH)): Cl, H, 5,0, 4,5, 0,65, 120, 72, 88, 152,5—154; CH_3, H, 5,0, 4,9, 0,72, 175, 72, 85, 115—116,5; OCH_3, H, 5,0, 4,6, 0,67, 100, 36, 74, 146,5—147,5; 5,0, H, Cl, 4,5, 0,65, 120, 48, 77, 117—118; H, CH_3, 5,0, 49, 0,72, 120, 48, 77, 118,5—120° (из ацетонитрила); H, H, 0,47, 0,5, 0,09, 10, 3,5, 80, 148—149; H, $N(CH_3)_2$, 5,0, 4,3, 1,14, 120, 72, 86, 187,5—188,5 (из ацетонитрила). К р-ру 0,105 моля 4-метоксихалкона и 0,102 *г* V в 200 *мл* CH_3OH добавляют р-р 2,95 *г* KOH в 6 *мл* CH_3OH, встряхивают 10 мин., выход II ($R^1 = R^2 = R^4 = H$, $R^3 = OCH_3$) 42%, т. пл. 149—151° (из CH_3COOH). К р-ру 0,0091 моля II ($R^1 = R^3 = R^4 = H$, $R^2 = Cl$) в 100 *мл* теплой лед. CH_3COOH прибавляют 20 *г* Zn-пыли, кипятят 5 час., добавляют еще 20 *г* Zn-пыли и снова кипятят 5 час.; р-р декантируют, шламм извлекают 30 *мл* горячей CH_3COOH, уксуснокислый р-р выливают в 400 *мл* воды, выпадает III (R^2=Cl, $R^1 = R^2 = R^4 = H$), выход 52%, т. пл. 220—221° (из бзл.-сп.). Сходным образом из соответствующих II получают III (на 1 *г* II 25—30 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *г* Zn-пыли) (приведены R^1, R^2, R^3, R^4, продолжительность кипячения в час., выход в %, т. пл. в °C (из бзл.-сп. или сп.)): $R^{2,3} = Cl$, $R^{1,4} = H$, 6, 29, 213—213,5; $R^2 = R^3 = CH_3$, $R^1 = R^4 = H$, 6, 24, 244—245; $R^2 = R^3 = OCH_3$, $R^1 = R^4 = H$, 6, 18, 201,5—202,5; $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^2 = Cl$, 6, 26, 201,5—202,5; $R^2 = CH_3$, $R^1 = R^3 = R^4 = H$, 6, 11, 216—216,5; $R^2 = OCH_3$, $R^1 = R^3 = R^4 = H$, 1 *г* Zn-пыли (в один прием), 3 часа, 64, 148—149. К 5 *г* 3-(n-метоксифенил)-1,2,5-трифенилпентандиона-1,5 (X) в 125 *мл* CH_3COOH добавляют 25 *г* Zn-пыли (в один прием), кипятят 3 часа, после аналогичной обработки получают 4-(n-метоксифенил)-1,2,3-трифенилциклопентандиол-1,2 (XI), выход 64%, т. пл. 153,5—154,5°. Неочищ. III дегидратируют подобно описанному (см. ссылку), I очищают хроматографированием из C_6H_6 на Al_2O_3 (полосы со светло-голубой флуоресценцией при УФ-облучении). Получают I (приведены R^1, R^2, R^3, R^4, выход в %, т. пл. в °C): $R^1 = R^4 = Cl$, $R^2 = R^3 = H$, 17, 180,5—181,5; $R^1 = R^4 = CH_3$, $R^2 = R^3 = H$, 8, 165,5—166,5; $R^1 = R^4 = H$, $R^2 = R^3 = OCH_3$, 0,5, 146,5—147,5; $R^1 = Cl$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$, 9, 141—142; $R^2 = CH_3$, $R^1 = R^3 = R^4 = H$, 6, 162—163; $R^2 = OCH_3$, $R^1 = R^3 = R^4 = H$, 53, 130—131; $R^1 = R^3 = R^4 = H$, $R^2 = CH_3$, 34, 161—162. Неочищ. III (R^2=Cl, $R^1 = R^3 = R^4 = H$) (из 2,95 *г* II, $R^1 = R^3 = R^4 = H$, $R^2 = Cl$) растворяют в 60 *мл* *изо*-C_4H_9OH насыщают р-р HCl (газом) (1 час) до 80—85°, выпавший III ($R^2 = Cl$, $R^1 = R^3 = R^4 = H$) отфильтровывают, маточный р-р упаривают почти досуха, добавляют 20 *мл* CH_3OH, выпадает I ($R^2 = Cl$, $R^1 = R^3 = R^4 = H$), выход 17%, т. пл. 148,5—149° (из этилацетата-сп.). Аналогично получают из III ($R^2 = R^3 = Cl$, $R^1 = R^4 = H$) I ($R^2 = R^3 = Cl$, $R^1 = R^4 = H$), выход 3%, т. пл. 190,5—191,5° (очищен хроматографированием, растиранием с петр. эф. и кристаллизацией из этилацетата-сп.). К р-ру XI (неочищ., из 1,00 *г* X) в 10 *мл* CH_3COOH, нагретому до начала кипения, добавляют 4 *мл* смеси конц. H_2SO_4-CH_3COOH (1 : 1), по охлаждении выливают в воду, извлекают C_6H_6, вытяжки промывают водой, упаривают до 4 *мл*, прибавляют 4 *мл* C_2H_5OH, при 4° выпадает I ($R^1 = R^3 = R^4 = H$, $R^2 = OCH_3$) (XII), выход 53%, т. пл. 130—131° (очищен хроматографированием в C_6H_6 на Al_2O_3); VIII, приготовленный из XII, т. пл. 187—188°. Аналогично получают I ($R^1 = R^4 = OCH_3$, $R^2 = R^3 = H$) (XIII), выход 45%, т. пл. 221—222° (из бзл.-сп.); VIII из XIII, т. пл. 223—224,5° (из петр. эф.). К р-ру I в 4—5 *мл* смеси C_6H_6-CH_3OH (3 : 1 или 4 : 1) добавляют 3 моля VII, к кипящей смеси приливают 3—5 капель 10%-ного р-ра CH_3ONa в CH_3OH, через 5—10 мин., смесь охлаждают, прибавляют 5—10 *мл* конц. HCl (к-ты), кипятят 10—15 мин., охлаждают, извлекают VIII 10 *мл* C_6H_6, вытяжку промывают водой, отгонка р-рителя дает VI, которые очищают хроматографированием в C_6H_6 на Al_2O_3, получают VI (приведены R′, R^2, R^3, R^4, выход в %, т. пл. в °C (в запаянном капилляре, из бзл.)): Cl, H, H, Cl, 56, 252—253; CH_3, H, H, CH_3, 39, 222,5—223,0; OCH_3, H, H, OCH_3, 62, 225—226; H, Cl, Cl, H, 54, 238—239; H, OCH_3, OCH_3, H, 54, 192—193; Cl, H, H, H, 42, 210,5—211,5; CH_3, H, H, H, 60, 224,5—225,0; OCH_3, H, H, H, 57, 217—218; H, Cl, H, H, 52, 188—189; H, CH_3, H, H, 56, 190,0—191,5; H-OCH_3, H, H, 59, 189—190 (неочищ.). А. Хорлин

11658. Реакции моноолефиновых соединений с гексахлорциклопентадиеном. Филдс (Reactions of Monoölefins and Hexachlorocyclopentadiene. Fields Ellis K.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 10, 2709—2710 (англ.)

Гексахлорциклопентадиен (I) реагирует с моноолефиновыми соединениями по схеме диенового синтеза (нагревание эквимолекулярной смеси компонентов).

Присутствие органич. перекисей или антиоксидантов не оказывает существенного влияния на р-цию, что говорит против свободнорадикального ее механизма. Перечисляются: олефиновое соединение, выход продукта в %, условия р-ции (а — медленное нагревание до 135° и выдержка 1 час, б — 145—150°, 1 час), т. кип. °C/*мм*, $n^{20}D$: гексен-1, 65, а, 149—151/3, 1,5309; октен-1, 86, а, 152—153/3, 1, 5235; 1-октадецен (**II**), 97, б, —, —; циклогексен (**III**), 88, а, 154/0,8, 1,5647 (т. пл. 76,7°); 4-метилциклогексен-1 (**IV**), 97, а, 146—147/0,7, 1,5555; $CH_2{=}CHCH_2Cl$, 43, а, 142—144/3,7, 1,5600; $CH_2{=}CHCH_2Br$, 87, а, —, — (т. пл. 77°); $CH \equiv CCH_2Br$ (**V**), 95, а, 137/1,6, 1, 5860; $CH_2{=}CHCH_2OH$, 98, а, —, — (т. пл. 165°); $C_3H_7COOCHCH{=}CH_2$, 80, б, 158—159/0,5, 1,5273; моноокись бутадиена, 97, а, 137/1,3, — (т. пл. 101—104°). **I** реагирует также (145—150°, 1 час) с α-пиненом, *d*, *l*-лимоненом, хлористым металлилом, дициклопентениловым спиртом и ундециленовой к-той. Определена скорость р-ции **I** с **II** и **IV** при различных т-рах (по кол-ву поглощаемого Br_2). Энергия активации, найденная на основании этих данных, составляет 24 и 20 *ккал/моль* соответственно. Продукты р-ции **I** с **III** и **IV** обладают высокой инсектицидной активностью. Продукт р-ции **I** с **V** дает четвертичные аммониевые соли с пиридином (разл. при 270—280°) и диметилбензиламином (т. пл. 171°). В. Дашунин

11659. Перегруппировка 1-метилциклопентилгипохлорита. Кэрнс, Энглунд (Rearrangement of 1-methylcyclopentyl hypochlorite. Cairns T. L., Englund Bruce E.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 1, 140 (англ.)

1-метилциклопентилгипохлорит (**I**) легко перегруппировывается в 6-хлоргексан-он-2 (**II**). Для получения **I** р-р 0,39 моля 1-метилциклопентанола и 0,75 моля NaOH в 700 *мл* воды насыщают Cl_2 (2 часа, при охлаждении), продукт извлекают CH_2Cl_2. Выход сырого **I** 76%. Продукт нестоек. При попытке перегнать **I** (т-ра ~40°) превращается в **II**, т. кип. 85,5—86,5°/16 *мм*. **II** дает типичные для хлоркетонов реакции. В. Антонов

11660. Конденсация гексилциклопентанона с некоторыми альдегидами. Маччони, Маронджу (Condensazione dell'esil-ciclopentanone con alcune aldeidi. Maccioni Antonio, Marongiu Enrica), Ann. chimica, 1956, **46**, № 4, 252—255 (итал.)

Изучены продукты конденсации *о*-гексилциклопентанона (**I**) с C_6H_5CHO (**II**), фурфуролом (**III**), анисовым (**IV**), коричным (**V**), куминовым (**VI**) и 3,4-диметоксибензойным (**VII**) альдегидами. К смеси 8,6 *г* **I** и 200 *мл* 4%-ного KOH прибавляют при слабом нагревании 10 *г* **II**, через 6 час. отгоняют в вакууме до появления в холодильнике белых кристаллов 2-бензаль-5-гексилциклопентанона (**VIII**); кристаллизацией маслянистого остатка из спирта получают дополнительное кол-во **VIII**, т. пл. 60—61°. Р-р **VIII** в $CHCl_3$ дает с конц. H_2SO_4 желтую окраску. К р-ру **I** в 4%-ном KOH на холоду добавляют по каплям эквимолярное кол-во **III**, перемешивают 6 час., на другой день выделяют разгонкой 10 *г* 2-фурфураль-5-гексилциклопентанона, т. пл. 49—50° (из сп.); р-р в $CHCl_3$ дает с конц. H_2SO_4 краснооранжевое окрашивание. Конденсация **IV** с эквимолярным кол-вом **I** проводилась при нагревании в течение 2 дней в десятикратном объеме 4%-ного KOH. Из остатка после отгонки летучих частей выделен 2-анизаль-5-гексилциклопентанон, т. пл. 73° (из сп.); р-р в $CHCl_3$ дает с конц. H_2SO_4 желто-оранжевую окраску. При конденсации 9,5 *г* **I** с 7,5 *г* **V** при нагревании получено два в-ва: 2-циннамаль-5-гексилциклопентанон (**IX**), т. пл. 80—81°, и **VIII**. На холоду получен только **IX**, р-р которого в $CHCl_3$ с конц. H_2SO_4 дает кроваво-красную окраску. 13,7 *г* **VI** конденсируют с 14 *г* **I** в 200 *мл* 4%-ного KOH при нагревании в течение 2 дней, перегоняют, получают 2-куминаль-5-гексилциклопентанона, т. пл. 50°; р-р в $CHCl_3$ дает с конц. H_2SO_4 оранжевую окраску. При конденсации **VII** с **I** при нагревании в течение 2 дней в присутствии 4%-ного KOH получают 2-3,4-диметоксибензаль-5-гексилциклопентанон, т. пл. 64—65° (из сп.); р-р в $CHCl_3$ дает с конц. H_2SO_4 красно-оранжевую окраску. Э. Будовский

11661. О препаративном получении из циклопентадиена изомерных циклопентенонов и некоторых производных циклопентена. Альдер, Флок (Über die präparative Darstellung der isomeren Cyclopentenone und einiger vom Cyclopenten abgeleiteter Verbindungen aus Cyclopentadien. Alder Kurt, Flock Franz Heinz), Chem. Ber., 1956, **89**, № 7, 1732—1737 (нем.)

Разработаны 2 препаративных синтеза циклопентен-1-она-3 (**I**) из циклопентадиена (**II**) в отличие от прежних методов, исходивших из циклопентанона (**III**). При этом получен с хорошими выходами ряд до сих пор малодоступных производных циклопентена. В 560 *мл* **II** пропускают сухой HCl (т-ра <0°) до приращения объема 90—95 *мл*. Выход 3-хлорциклопентена-1 (**IV**) 80—90%, т. кип. ~30°/20 *мм*. Медленно прибавляют 510 *г* **IV** к 600 *г* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ в 2 *л* воды (т-ра <0°), осторожно приливают 1 *л* 50%-ной H_2SO_4 (охлаждение), насыщают реакционную смесь NaCl, экстрагируют эфиром (трижды по 500 *мл*) и, спустя 5—8 час., экстрагируют исчерпывающе, выход **I** 60—68%, т. кип. 42°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4814, d_4^{20} 1,009. Трициклич. спирт (**V**) (см. РЖХим, 1956, 6735) при пиролизе при 450—480° (в вакууме, над асбестом) расщепляется до **II** и **I** (выход почти колич.). При пиролизе **V** над Pd/C/асбест кроме **II** и **I** (главный продукт) образуется циклопентен-1-он-4 (**VI**), выход ~20%, т. кип. 41°/40 *мм*, $n^{20}D$ 1,4536, d_4^{20} 0,991. **VI**, очевидно, образуется в момент ретродиенового распада **V**, так как **I** в этих условиях (также в смеси с **II**) не изомеризуется в **VI**. При гидрировании над Pt **I** и **VI** дают **III**, охарактеризованный через семикарбазон (СК) и дибензилиденовое производное (ДП). В CH_3COOH/H_2SO_4 **VI** дает ДП, выход ~30%, т. пл. 150°. При р-ции **VI** с C_6H_5CHO в щел. среде происходит осмоление. В отличие от **I**, из **VI** получен СК, т. пл. 182°. Данные ИК-спектров (ν в $см^{-1}$): **I**, 1608 (C = C), 1755 (C = O); **VI**, 1586 (C = C), 1702 (C = O). Прибавляют (1—2 часа) 510 *г* **IV** к 450 *г* $NaHCO_3$ в 2 *л* ледяной воды, размешивают 1 час, насыщают водн. слой NaCl и экстрагируют эфиром циклопентен-1-ол-3 (**VII**), выход 88%, т. кип. 52°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4717, d_4^{20} 0,9815. При гидролизе водн. $NaHCO_3$ неочищ. **IV** главным продуктом является $\Delta^{2,2'}$-дициклопентениловый эфир (**VIII**), который получают также смешением 10 *мл* конц. HCl с 420 *мл* **VII** с разгонкой продукта р-ции в вакууме над $NaHCO_3$ спустя несколько часов, выход почти колич., т. кип. 85°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4898, d_4^{20} 0,972. Для доказательства строения **VIII** переводят гидрированием с PtO_2 в этилацетате в дициклопентиловый эфир (**IX**), который при кипячении с HBr (к-та) + + CH_3COOH переходит в бромистый циклопентил с выходом ~60%. При пиролизе над асбестом (500—520°/11 *мм*) **VIII** (300 *г*) распадается по типу аллиловых эфиров до циклопентена + **II** (100 *г*) и **I** (125 *г*); побочно образуется эфир (**X**) (вероятное строение) изомерный **VIII**, т. кип. 84°/11 *мм* (фракционированием от **VIII** полностью не отделяется), $n^{20}D$ 1,4976, d_4^{20} 1,011. Гидрирование **X** в этилацетате (Pt) ведет к **IX** и насыщ.

соединению $C_{10}H_{16}O$, т. кип. 90°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4904, d_4^{20} 1,014, устойчивому к $KMnO_4$, в ацетоне. Прибавляют (1 час) 5 молей II к 800 *мл* охлажд. (лед+NaCl) 20—30%-ной HCl, размешивают 5—7 час. и HCl нейтрализуют Na_2CO_3, а затем — $NaHCO_3$ в CH_3OH, выход эфира, изомерного VIII, 60—70%, т. кип. 97°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4884, d_4^{20} 0,959, устойчив к RMgX, поглощает 2 моля H_2 (над Pt), давая насыщ. эфир, т. кип. 101°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4654, d_4^{20} 0,923, устойчив к $KMnO_4$ в ацетоне. Из IV размешиванием (~0°, 3 часа) с безводн. CH_3COONa в лед. CH_3COOH получен ацетат VII, выход ~ 80%, т. кип. 48°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4488, d_4^{20} 1,007. Приведены данные УФ-спектров I и VI. А. Точилкин

11662. Об изомерных дитиосемикарбазонах метилциклопентенолонов. Гуммерус, Энквист (Über isomere Dithiosemicarbazone von Methylcyclopentenolonen. Gummerus G. R., Enkvist Terje), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 3, 459—465 (нем.)

Показано, что 1-метилциклопентен-3-ол-3-он-2 (I) и 1-метилциклопентен-2-ол-3-он-4 (II) образуют по два изомерных дитиосемикарбазона (ДТС), различающихся по т-ре плавления, положению максимума поглощения в УФ-спектре, растворимости и физиологич. активности. ДТС I образует изомеры с т. пл. 225—227° (разл.) (IIIa) и с т. пл. 242—244° (разл.; из сп.) (IIIб), а ДТС II получен в виде изомеров с т. пл. 222—223° (разл.; из CH_3OH) (IVa) и с т. пл. 231—232° (разл.) (IVб). Разделение изомеров основано на растворимости в воде IIIб и IVб и нерастворимости в ней IIIa и IVa. Облучение УФ-светом не вызывает превращения изомеров друг в друга. Авторы считают, что изомерия ДТС представляет собой один из случаев геометрич. изомерии типа диоксима бензила, предполагающей существование *син*-, *анти*-и *амфи*-форм. Однако из рассмотрения атомных моделей следует, что образование *син*-формы в случае ДТС I и II невозможно из-за пространственных факторов. При прибавлении метанольного р-ра $(CH_3COO)_2Pb$ к р-ру IVa и IVб в CH_3OH-диоксане осаждается одно и то же кристаллич. Pb-соединение (V), т. пл. 245—246° (разл.) (растворимо в воде и CH_3OH, нерастворимо в C_6H_6), причем IVб образует V моментально, а IVa лишь спустя некоторое время. При действии H_2S на V, которое, по мнению авторов, является комплексной Pb-солью антиформы ДТС II, образуется IVб и, следовательно, IVa может быть таким путем переведен в IVб. ДТС I может существовать в виде двух *амфи*-форм. IVб обладает сильным туберкулостатич. действием в отношении некоторых штаммов *Mycobacterium tuberculosis*, его токсичность не меньше, чем у контебена, *п*-$CH_3CONHC_6H_4CH{=}NHCSNH_2$. Приведены УФ-спектры IIIa, IIIб, IVa, IVб и V. Л. Хейфиц

11663. Синтез некоторых кислот ряда циклопентана. Херц (The synthesis of certain acids derived from cyclopentane. Herz Werner), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 8, 1062—1068 (англ.)

Описаны синтезы 2-циклопентилпропионовой (I), 3-циклопентилмасляной (II), 4-циклопентилвалериановой (III), *цис*-(IV) и *транс*-(2'-метилциклопентил)-уксусных (V), *транс*-2-(2'-метилциклопентил)-пропионовой (VI) и *транс*-3-(2'-метилциклопентил)-масляной (VII) к-т. I получают, исходя из бромциклопентана и натрийметилмалонового эфира, с последующим гидролизом и декарбоксилированием образующегося метилциклопентилмалонового эфира, амид I (Чичибабин, Корягин, Bull. acad. sci. math. nat., 1933, 273), т. пл. 140,5—141°. Смесь 9,5 *г* 3-(2'-оксоциклопентил)-масляной к-ты (см. Bhattacharya, J. Indian Chem. Soc., 1945, 22, 215), 45 *мл* триэтиленгликоля, 7 *г* KOH и 8 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ нагревают 1 час при 100°, 2 часа при 200°, охлаждают, разбавляют водой, II извлекают эфиром выход 64%, т. кип. 115—118°/3 *мм*, $n^{23}D$ 1,4604; амид II (VIII), т. пл. 120,5—121° (из бзл.-лигр.); *п*-бромфенациловый эфир II, т. пл. 77,5—78° (из водн. сп.). Р-р 10 *г* хлорангидрида I (т. кип. 74—78°/11 *мм*) в сухом эфире прибавляют к р-ру CH_2N_2 (из 15 *г* нитрозометилмочевины), р-ритель испаряют, в остатке — диазокетон, 6 *г* которого растворяют в 25 *мл* диоксана и приливают к диоксановому р-ру при нагревании смесь 35 *мл* водн. NH_3 и 7 *мл* 10%-ного $AgNO_3$, нагревают 1 час, охлаждают, разбавляют водой, выпадает VIII, выход 4,1 *г*; гидролиз VIII дает II, выход 75%. 68 *г* I восстанавливают 23 *г* $LiAlH_4$ в сухом эфире, выход 2-циклопентилпропанола-1 (IX) 91%, т. кип. 65—67°/2,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4607. Р-р 54 *г* IX в 54 *г* пиридина прибавляют к р-ру 83 *г* *п*-толуолсульфохлорида в 150 *мл* C_6H_6, через 1 сутки при 0° и несколько суток при −20° хлоргидрат пиридина отфильтровывают, промывают C_6H_6, маточный р-р промывают разб. к-той и водой, сушат и концентрируют в вакууме, выход тозилата IX (X) 86%. К натриймалоновому эфиру (8,7 *г* Na, 60 *г* малонового эф. в 150 *мл* абс. сп.) после отгонки спирта в вакууме приливают р-р 94 *г* X в 150 *мл* C_6H_6, смесь кипятят 12 час., охлаждают и прибавляют воду, выход диэтилового эфира (2-циклопентил)-пропилмалоновой к-ты (XI) 60%, т. кип. 128—131°/1,8 *мм*, $n^{23}D$ 1,4495. Смесь 54 *г* XI, 30 *г* KOH, 30 *г* воды и 100 *мл* спирта кипятят 22 часа, спирт отгоняют, остаток разбавляют водой, извлекают эфиром, подкисляют и извлекают эфиром XI (к-ту), т. пл. 114—115° (из бзл.-лигр.); декарбоксилирование XI (к-ты) при нагревании дает III, выход 16,5 *г*, т. кип. 123—126°/2 *мм*, $n^{22}D$ 1,4600. 1-метил-2-ацетилциклопентан (XII) (Nenitzescu, Ionescu, Liebigs Ann. Chem., 1931, **491**, 207) (выход улучшен благодаря энергичному перемешиванию в течение 20 час.) окисляют NaOBr (РЖХим, 1955, 37383), выход *транс*-(2'-метилциклопентил)-карбоновой к-ты (XIII) 66%. XIII восстанавливают $LiAlH_4$ (ср. Nenitzescu, Vantu, Bull. soc. chim., 1935, [5], **2**, 2209) до *транс*-1-метил-2-оксиметилциклопентана (XIV), выход 90%. К р-ру 29 *г* XIV в 16 *г* пиридина, охлажд. до −10°, прибавляют по каплям $SOCl_2$ (0°), смесь нагревают несколько часов на водяной бане, охлаждают, разбавляют водой, извлекают эфиром, вытяжку промывают водой, разб. щелочью, водой и сушат, выход *транс*-1-метил-2-хлорметилциклопентана (XV) 52%, т. кип. 70—72°/45 *мм*, $n^{22}D$ 1,4530. Р-р *транс*-2-метилциклопентилметилмагнийхлорида (из 16,5 *г* XV и 3,1 *г* Mg, кипячение 40 час.) карбоксилируют смесью эфир-твердый CO_2, выход V 6,6 *г*, т. кип. 98—100°/2 *мм*, $n^{22}D$ 1,4502; амид V, т. пл. 140,5—141,5° (из бзл.-лигр. с т. кип. 60—110°); *п*-бромфенациловый эфир V, т. пл. 65—66° (из водн. сп.). Смесь 25,2 *г* XII, 17 *г* морфолина и 6,4 *г* S нагревают 6 час., охлаждают, приливают 100 *мл* 25%-ного водн. NaOH, кипятят 15 час., извлекают эфиром V, выход 1, 5 *г*; ИК-спектр не обнаруживает примеси IV. Из 152 *г* тозилата XIV, полученного аналогично X, 103 *г* малонового эфира и 13 *г* Na, подобно XI, синтезируют этиловый эфир (2'-метилциклопентил)-метилмалоновой к-ты (XVI), выход 35%, т. кип. 118—123°/2 *мм*, $n^{23}D$ 1,4441. Гидролиз 46 *г* XVI, 30 *г* KOH, 30 *мл* воды и 100 *мл* спирта подобно XI дает XVI (к-ту), т. пл. 100,5—101,5° (из бзл.-лигр.), декарбоксилирование которой приводит к VI, выход 21 *г*, т. кип. 111—114°/2,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4540; амид VI,

т. пл. 93—93,5; *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 68° (из водн. сп.). 15 *г* VI восстанавливают $LiAlH_4$ до *транс*-3-(2'-метилциклопентил)-пропанола-1 (XVII), выход 80%, т. кип. 92—96°/7 *мм*, $n^{22}D$ 1,4561. К 10,5 *г* XVII прибавляют по каплям PBr_3 (—10°), через несколько часов при ~20° нагревают на паровой бане, *транс*-1-бром-3-(2'-метилциклопентил)-пропан (XVIII) извлекают эфиром, вытяжки промывают водой и сушат, выход 82%, т. кип. 95—100°/14 *мм*, $n^{22}D$ 1,4773. Аналогично V из 11,5 *г* XVIII и 1,4 *г* Mg получают VII, выход 72%, т. кип. 117—120°/1 *мм*, $n^{22}D$ 1,4564; амид VII, т. пл. 72,5—73° (из бзл.-петр. эф.); *n*-бромфенациловый эфир VII, т. пл. 70—71° (из сп.). Смесь 63 *г* 2-метилциклопентанона, 74 *г* циануксусного эфира, 30 *г* CH_3COOH, 10 *г* CH_3COONH_4 и 500 *мл* C_6H_6 кипятят в приборе Дина — Старка до полного отделения воды, бензольный р-р промывают водой и сушат, выход 2-метилциклопентилиденциануксусного эфира (XIX) 79%, т. кип. 103—106° / 1,6 *мм*, n^4D 1,4880. 67 *г* XIX гидрируют в 150 *мл* абс. спирта над 5%-ным Pd / C при 2—3 *ат* до прекращения поглощения H_2, получают 2'-метилциклопентилциануксусный эфир (XX), т. кип. 96—98°/1,8 *мм*, $n^{23}D$ 1,4520. 66,5 *г* XX кипятят 16 час. с 400 *мл* конц. HCl (к-ты), смесь извлекают эфиром, перегонка эфирного р-ра дает IV, выход 41%, т. кип. 95—97°/1,4 *мм*, $n^{22}D$ 1,4560; амид IV, т. пл. 149—149,5° (из бзл.-лигр.); метиловый эфир, т. кип. 64—68°/2 *мм*, $n^{23}D$ 1,4423; *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 60,5—61,5° (из водн. сп.), и XX (к-ту) (XXI), выход 12%, т. кип. 146—148°/1,3 *мм*, $n^{22}D$ 1,4702, ИК-спектр обнаруживает C≡N-группировку. XXI кипятят 12 час. со спирт. р-ром KOH, подкисляют смесь, *цис*-2'-метилциклопентилмалоновую к-ту извлекают эфиром, т. пл. 85—86° (из лигр.), при декарбоксилировании она дает IV.

А. Хорлин

11664. **Синтез некоторых органических соединений в электрическом разряде. VII. Мягкое окисление циклогексана в слабом электрическом разряде. (2).** Иноуэ (有機化合物の放電合成. 第7報. シクロヘキサンの放電酸化. その2. 井上英一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 6, 617—619 (япон.)

Окисление циклогексана (I) в тихом электрич. разряде может быть использовано для промышленного получения циклогексанола (II), циклогексанона (III) и адипиновой к-ты (IV). Смесь паров I с воздухом пропускают через трубку длиной 200 *см*, средним диам. 31 *см*, расстояние между электродами 0,45 *см*, объем зоны р-ции 890 $см^3$, активная площадь электродов 1960 $см^2$. Исследовано влияние напряжения, силы тока и скорости пропускания паров I при 20—50°, 762—776 *мм* за 3—12 час. Окисляется до 54,3% I, в продуктах р-ции до 75% смеси II и III и до 24% IV. Результаты опытов сведены в 4 таблицы. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 32362.

Н. Швецов

11665. **Изучение окисления циклогексанола в адипиновую кислоту с помощью азотной кислоты.** Годт, Куинн (A study of the nitric acid oxidation of cyclohexanol to adipic acid. Godt H. C., Jr, Quinn J. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1461—1464 (англ.)

Окисление циклогексанола (I) 67%-ной HNO_3 при 55—60° в присутствии NH_4VO_3 дало адипиновую к-ту (II) с выходом 90%, а в отсутствие NH_4VO_3 с выходом 82%. При хроматографич. исследовании в маточных р-рах и промывных водах были найдены глутаровая к-та (III), янтарная к-та (IV), $(COOH)_2$ и II. В случае проведения этой р-ции при 20° была выделена 6-нитро-6-оксиминогексановая к-та (V). Строение ее доказано гидрированием над Pt/C в 6-амино-6-оксиминогексановую к-ту (VI), давшую с HNO_2 адипаминовую к-ту (VII), а также превращением в II при гидролизе 5%-ной HCl или стоянии на воздухе в течение 3—4 недель. Нагревание V с 45%-ной HNO_3 при 60° дало 93% II, 1,8% III, а также смесь неидентифицированных в-в, содержащих, по-видимому, 6,6-динитрогексановую к-ту и цианкарбоновые к-ты. Образование III при этом происходит за счет прямого окисления V, а не возникающей в процессе р-ции II, так как II не изменяется при нагревании в течение 24 час. с 20%-ной HNO_3 при 65° или кипячении с 50%-ной HNO_3. При окислении I 67%-ной HNO_3 при 10—15°, кроме V, было выделено небольшое кол-во полугидрата циклогександиона-1,2 (VIII) — октагидро-5aH, 10aH-4a, 9a-эпоксидибенз-*n*-диоксиндиола-5a, 10a (IX), который с выходом 40% получается окислением I 50%-ной HNO_3. Строение IX вытекает из определения мол. веса, ИК-спектра, взаимодействия с фенилгидразином (X), приведшего к известному фенилозазону VIII(XI), р-ции с C_6H_5COCl, давшей 6-кетоциклогексен-1-иловый эфир бензойной к-ты (XII), приготовленный также независимым способом из VIII, и из образования VIII в результате гидролиза разб. к-тами и щелочами. Окисление IX 35%-ной HNO_3 дало смесь IV, III и II в отношении 10 : 3 : 1 соответственно. Образование IV при этом происходит за счет прямого окисления IX или VIII, а не получающейся одновременно III, так как III возвращается неизмененной при нагревании с 50%-ной HNO_3 при 85° в течение 24 час. Из результатов кислого гидролиза V и окисления ее 45%-ной HNO_3 можно предположить, что V является промежуточным соединением в окислении I в II, а на основании окисления IX 35%-ной HNO_3 и его гидролиза таким промежуточным в-вом можно считать IX. Однако как V, так и IX не были найдены в продуктах окисления при т-рах выше 35°, при которых эта р-ция обычно проводилась. При окислении I 67%-ной HNO_3 при 95° из отходящих газов было выделено небольшое кол-во циклогексилнитрита. К 1,5 моля 67%-ной HNO_3, содержащей 0,14 *г* NH_4VO_3, при 55—60° за 1 час прибавляют 0,5 моля I, затем нагревают смесь до 95°, охлаждают до 0° и получают II, выход 87,9%. Хроматографич. анализом (Bulen W. A. и др., Anal. Chem., 1952, 24, 187) в маточном р-ре найдено 0,2 *г* $(COOH)_2$, 0,5 *г* IV, 4,7 *г* III и 1,4 *г* II. Анализ отходящих газов показал, что они содержат N_2O, NO, NO_2, N_2 и CO_2 в объемном отношении 11 : 5 : 2 : 1 : 1. К 3,0 моля 67%-ной HNO_3 при 20° за 30—45 мин. прибавляют 0,5 моля I, охлаждают до 0°, прибавляют за 10 мин. 150 *мл* ледяной воды и получают V, выход 53—63%, т. разл. 77—78° (для очистки растворяют в CH_3OH, прибавляют 3 объема воды и упаривают до 1/4 общего объема). Р-р 0,045 моля V в 65 *мл* лед. CH_3COOH встряхивают в атмосфере H_2 при 25° с 2,4 *г* 5%-ного Pd/C и получают VI, выход 83%, т. разл. 156—157°. К р-ру 0,005 моля VI в смеси 0,6 *мл* конц. HCl и 10 *мл* воды при 10° прибавляют р-р 0,006 моля $NaNO_2$ в 5 *мл* воды и получают VII, выход 50%, т. пл. 161—162° (из метилэтилкетона). Смесь 0,0063 моля V и 20 *мл* 5%-ной HCl перемешивают 2 часа при 60° и получают II, выход 98%. К 20,5 *г* 45%-ной HNO_3 при 60° за 0,5 часа прибавляют 0,041 моля V и получают 92,7% II и 1,8% III. К 4,5 моля 50%-ной HNO_3 при 10—15° за 2,5 часа прибавляют 1,5 моля I и получают IX, выход 40%, т. разл. 144°. К суспензии 1 *г* IX в смеси 3 *г* лед. CH_3COOH и 20 *мл* воды осторожно прибавляют 5,0 *г* X, нагревают 10 мин. при 100° и получают XI, выход 92%, т. разл. 151—152°. Аналогичная обработка VIII также дает XI. К суспензии 2,0 *г* IX в 12 *мл* C_5H_5N прибавляют 3,0 *мл* C_6H_5COCl, нагревают 5 мин. при 100° и получают XII, выход 70%, т. пл. 89—90° (из *изо*-C_3H_7OH). Аналогичная обработка VIII также дает XII. Смесь 1,0 *г* IX и 15 *мл* 10%-ной HCl нагревают 3 часа при 60°, охлаждают, насыщают

NaCl, экстрагируют и получают **VIII**, выход 53%. К 15 *мл* 35%-ной HNO_3, нагретой до 80°, при перемешивании осторожно прибавляют 2,0 *г* **IX**, причем т-ра повышается до 100°. Нагревают смесь еще 15 мин. при 100° и получают 0,81 *г* **IV**, 0,25 *г* **III** и 0,08 *г* **II**.
В. Андреев

11666. Гидратация и дегидратация β-метилгептенона, сопровождающиеся циклизацией. Мейнуолд, Гросман (Cyclizations accompanying the hydration and the dehydration of β-methylheptenone. Meinwald J., Grossman R. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 992—995 (англ.)

При гидратации β-метилгептенона (I) и последующей перегонке продукта р-ции было получено в-во (II) (т. пл. 90—91°), которому была приписана структура 6-метил-6-оксигептанон-2 (см. Verley A., Bull Soc. chim. Paris, 1897, **17**(3), 175). Авторы на основании изучения ИК-спектра **II** считают, что **II** является 1,3-диметилциклогексан-1,3-диолом. Это подтверждается тем, что **II** не реагирует с 2,4-динитрофенилгидразином, а также изучением р-ции дегидратации **II**. При действии на **II** 75%-ной H_2SO_4 был получен 1,3-диметилциклогексадиен-1,3 (**III**). Ранее (см. ссылку) при дегидратации **I** так же был получен **III**, названный «дигидро-*м*-ксилолом». Высказывалось утверждение (см. Wallach O., Liebigs Ann. Chem, 1913, **396**, 264), что продукт дегидратации **I** (с последующим окислением $KMnO_4$) является смесью *м*-ксилола (**IV**) и 1,5-диметилциклогексена (**V**). Авторы показали, что при дегидратации **I** образуется **III** и **V**. Строение **III** доказано изучением ИК-спектра, изучением продуктов р-ции **III** с O_3, а также встречным синтезом. При восстановлении продуктов озонирования **III** Zn-пылью был получен левулиновый альдегид, а при окислении H_2O_2 — левулиновая к-та. Образования CH_2O не наблюдалось. Строение **V** доказано окислением продуктов озонирования **V** NaOJ, причем были получены β-метиладипиновая к-та и CHJ_3. По интенсивности $\lambda_{макс}$ ИК-спектра смеси **III** и **V** установлено, что продукт дегидратации **I** содержит 70% **III**. Образование **IV** в опытах Валлаха авторы объясняют окислением **III** под действием $KMnO_4$, что подтверждено получением **IV** при окислении синтетич. образца **III**. При дегидратации смеси **I** и **IV** H_2SO_4 продукт р-ции не содержал ароматич. соединений вследствие их нерастворимости в условиях опыта. При замене H_2SO_4 на $ZnCl_2$ установлено, что из **I** образуется **III**, **IV** и **V**. $ZnCl_2$ превращает синтетич. **III** в смесь **IV** и **V**. Этим подтверждается, что **IV** и **V** являются продуктами диспропорционирования **III**, образующегося при дегидратации **I**. Гидратация **I** осуществлялась 35%-ной H_2SO_4. Получен **II** с т. пл. 90—91° (из гептана). 100 *г* 75%-ной (по весу) H_2SO_4 медленно прибавляли к 66 *г* **I**. Смесь встряхивали 15 мин., нейтрализовали 10%-ной водн. NaOH и перегоняли с паром. Получена смесь углеводородов, выход 70%, т. кип. 128—140°. Смесь фракционировали на колонке на 5 фракций. Фракция с т. кип 135—138°, $n^{20}D$ 1,4858, идентифицирована как **III**, выход 4,4 *г*, а фракция с т. кип. 127—129°, $n^{20}D$ 1,4518, как **V**, выход 2,5 *г*. Промежуточные фракции являются смесью **III** и **V**. Синтез **III** см. Haworth W. N., J. Chem. Soc., 1913, **103**, 1242.
В. Антонов

11667. О применении сложного муконового эфира для диенприсоединений. Ахматович О., Врубель Г., Бюл. Польской АН, 1955, Отд. 3, 3, № 10, 553—560 (русс.), Bull. Acad. polon, sci., 1955, Cl. 3, 3, № 10, 557—564 (англ.)

Исследована диеновая конденсация диэтилового эфира муконовой к-ты (I) с рядом диенофилов. Р-ция проводилась при 150—160° в р-ре ксилола в запаянной трубке. Установлено, что взаимодействие **I** с винилцианидом приводит к получению диэтилового эфира 3-циано-$\Delta^{5,6}$-циклогександикарбоновой-1,4 к-ты (**II**), выход 64%, т. кип. 135—137°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4739, d_4^{20} 1,1200. Строение **II** подтверждено превращением его в смесь *цис*- и *транс*-циклогексантрикарбоновых-1,3,4 к-т (**III**), т. пл. 212°. При действии на **I** акролеина образуется диэтиловый эфир 3-формил-$\Delta^{5,6}$-циклогександикарбоновой-1,4 к-ты (**IV**), выход 52%, т. кип. 98—100°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4814, d_4^{20} 1,1436, 2,4-динитрофенилгидразон; (2,4-ДНФГ) **IV**, т. пл. 104—105°. **IV** гидрированием и окислением ($AgNO_3$, KOH) превращали в **III**. **I** и стирол дают, по-видимому, диэтиловый эфир 3-фенил-$\Delta^{5,6}$-циклогександикарбоновой-1,4 к-ты (**V**), выход 53%, т. кип. 94—98°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,5161, d_4^{20} 1,1260. **V** омылением и ароматизацией (S, 230°) превращали, по-видимому, в бифенилдикарбоновую-3,6 к-ту. Из **I** и диэтилового эфира ацетилендикарбоновой к-ты (**VI**) получены: а) тетраэтиловый эфир циклогексадиен 2,5-тетракарбоновой-1,2,3,4 к-ты (**VII**), выход 25%, т. кип. 150—155°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4815, d_4^{20} 1,1430; б) триэтиловый эфир 2,3;5,6-циклогексадиен-2,5-трикарбоновой-1,3,4, к-ты (**VIII**), выход 10%, т. кип. 130—135°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4794. Строение **VII** и **VIII** доказано превращением их (гидрирование над Pt и омыление) соответственно в циклогексантетракарбоновую-1,2,3,4 к-ту и в **III**. При проведении р-ции между **I** и **VI** при 230—240° образуется циклогексадиенмонокарбоновая к-та (**IX**), выход 20%, т. кип. 83°/0,001 *мм*, $n^{20}D$ 1,5680, d_4^{20} 1,0631. Положение карбоксильной группы в **IX** установить не удалось. **I** и диазоуксусный эфир дает триэтиловый эфир циклопентен 1-трикарбоновой-3,4,5 к-ты (**X**), выход 31%, т. кип. 92—94°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4740, d_4^{20} 1,1110. Строение **X** подтверждено превращением в известную циклопентантрикарбоновую-1,2,3 к-ту (т. пл. 152—154°). При взаимодействии **I** с аллиловым спиртом наблюдалось аномальное течение р-ции. Получены два изомерных лактона 2-оксиметил-4-карбэтоксициклогексен-5-карбоновой к-ты (**XI**): жидкий (**XIa**), выход 33%, т. кип. 115—119°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4860, d_4^{20} 1,1717, и кристаллич. (**XIб**), т. пл. 68—70°. Положение двойных связей в **XI** не установлено. **XIa** и **XIб** при гидрировании дают один и тот же лактон 2-оксиметил-4-карбоэтоксициклогексанкарбоновой к-ты (т. пл. 78—80°). Попытки прямого доказательства лактонной структуры **XI** оказались безуспешными. **I** и β-нитростирол реагируют с выделением NO_2 и дают 2-фенил-3,6-дикарбэтоксициклогексен-4-он-1 (**XII**), выход 23%, т. кип. 135°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,5085, d_4^{20} 1,1353. Действием NH_2OH и KOH в C_2H_5OH на **XII** получен оксим **XII**, т. пл. 174—175°, а действием NaOH (25%-ного) на **XII** получена 2-фенилтерефталевая к-та. **I** и нитроэтилен дают диэтиловый эфир терефталевой к-ты, выход 12%. В. Антонов

11668. Синтезы в группе эстрогенных гормонов. VI. Производные циклогексанолдикарбоновых-2,3-кислот. Экснер, Протива (Synthesis in the estrogenic hormone. VI. Derivatives of cyclohexanol-2,3-dicarboxylic acids. Exner O., Protiva M.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 4, 757—764 (англ.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1955, 55017.

11669. 5-(1′,2′,3′-триметоксифенил)-4,6-дикарбэтоксициклогександион-1,3. Пападакис, Матисен (5-(1′,2′,3′-trimethoxyphenyl)-4,6-dicarbethoxycyclohexanedione-1,3. Papadakis Philippos E., Mathiesen Robert), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 5, 593 (англ.)

Осуществлен синтез 5-(1′,2′,3′-триметоксифенил)-4,6-дикарбэтоксициклогександиона-1,3 (I), промежуточного продукта для получения некоторых химиотерапевтич. в-в. Смесь 6,2 *г* 3,4,5-триметоксибензальдегида, 5,1 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ и 0,3 *мл* пиперидина кипятили 5 час. при 150°. Получали этиловый эфир триметоксибензилиденмалоновой к-ты (II), выход 5,6 *г*, т. пл. 71—71,5°. К р-ру 0,4 *г* Na в абс. C_2H_5OH прибавляли 2,2 *г* ацетоуксусного эфира, смесь кипятили 1 час. и добавляли 5,6 *г* II. После кипячения (5 час., 110—115°), охлаждения до 0° и добавления разб. CH_3COOH получали I, выход 3, 6 *г*, т. пл. 191—192° (из сп.). В. Антонов

11670. **Синтез анальгетиков. Сообщение VII. Производные аминоциклогексана (4). Т а к а х а с и, Х о р и, Ц у р у х а** (除痛剤の合成. 第7報. アミノチクロヘキサン誘導體について. その4. 高橋西藏, 堀幹夫, 鶴羽鑑), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 11, 1380—1382 (япон.; рез. англ.)

Получены бензоаты и некоторые замещ. бензоаты 1-этил-, 1-фенил- и 1-галоидфенил-2-диметиламинометилциклогексанолов. Синтез последних проводят из 2-диметиламинометилциклогексанона (I) и дигалоидзамещ. бензолов по Гриньяру. Из 23 *г* 1-хлор-4-йодбензола, 2,35 *г* Mg и 10 *г* I после 7 час. кипячения в эфире получают 6,8 *г* 1-*n*-хлорфенил-2-диметиламинометилциклогексанола, т. кип. 151°/0,04 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 260° (разл.; из CH_3OH). Из 13 *г* I, 2,4 *г* Mg и 24 *г* *o*-ClC_6H_4J аналогично получают 3,6 *г* 1-*o*-хлорфенил-2-диметиламинометилциклогексанола (II), т. кип. 153°/0,04 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 195°. Из 5 *г* I, 1 *г* Mg и 9,5 *г* *n*-CH_3-*м*-$Cl_6C_6H_3J$ получают 2,2 *г* 1-*n*-метил-*м*-хлорфенил-2-диметиламинометилциклогексанола, т. кип. 156°/0,04 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 206°. Из 20 *г* I, 3 *г* Mg и 30 *г* *м*-$Br_2C_6H_4$ так же получают 12,8 *г* 1-*м*-бромфенил-2-диметиламинометилциклогексанола, т. кип. 143°/0,5 *мм*. Из 11 *г* I, 2,3 *г* Mg и 23,5 *г* *n*-$Br_2C_6H_4$ аналогично получают 2 *г* 1-*n*-бромфенил-2-диметиламинометилциклогексанола, т. кип. 142°/0,04 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 253° (разл.). К 25 *г* 1-фенил-2-диметиламинометилциклогексанола (III) в 30 *мл* ацетона добавляют р-р 3,3 *г* C_6H_5COCl в 10 *мл* ацетона и кипятят 6 час., получают 1-бензоилокси-1-фенил-2-диметиламинометилциклогексан, выход 2,6 *г*, т. пл. 115,5° (из эф.). Из 2 *г* II и 1, 2*г* C_6H_5COCl аналогично получают 2 *г* 1-бензоилокси-1-*n*-хлорфенил-2-диметиламинометилциклогексана, т. пл. 203° (из этилацетата). Нагревают р-р 1 *г* 1-этил-2-диметиламинометилциклогексанола (IV) в 3 *мл* C_6H_6 и 1,3 *г* *n*-ClC_6H_4COCl в 15 *мл* C_6H_6 6 час. при 100—110°, получают 1,3 *г* 1-этил-1-*n*-хлорбензоилокси-2-диметиламинометилциклогексана, т. пл. 201° (из этилацетата). Из 1 *г* III и 1,56 *г* *м*-BrC_6H_4COCl после 1 часа нагревания получают 1,7 *г* 1-этил-1-*м*-бромбензоилокси-2-диметиламинометилциклогексана, т. пл. 184° (из этилацетата, CH_3OH). Из 3 *г* IV и 3,4 *г* *м*-$NO_2C_6H_4COCl$ в 30 *мл* C_6H_6 после 1 часа нагревания при 100—110° получают 1-этил-1-*м*-нитробензоилокси-2-диметиламинометилциклогексан, выход 5,7 *г*, т. пл. 213,5° (разл.; из этилацетата, CH_3OH). Гидрируют 3 *г* хлоргидрата последнего в 30 *мл* CH_3OH над 1 *г* 5%-ного Pd/C, получают 5,2*г* 1-этил-1-*м*-аминобензоилокси-2-диметиламинометилциклогексана, этоксикарбонат которого имеет т. пл. 197° (из этилацетата, CH_3OH). Из 11,5 *г* IV и 14,7 *г* $SOCl_2$ в $CHCl_3$ при 0° получают 3,5 *г* 1-хлор-1-этил-2-диметиламинометилциклогексана, т. кип 74°/7 *мм*. Из 10 *г* III и 11 *г* $SOCl_2$ через 3 часа аналогично получают 5,5 *г* 1-хлор-1-фенил-2-диметиламинометилциклогексана, т. кип. 118°/0,4 *мм*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 61625. Н. Швецов

11671. **Приготовление и стереохимия *dl*-2-аминоциклогексантиолов. Т а г у т и, К о д з и м а** (Preparation and stereochemistry of *dl*-2-aminocyclohexanethiols. T a g u c h i T a n e z o, K o j i m a M a s a h a r u), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1464—1467 (англ.)

Описаны синтез и некоторые пространственные превращения 2-аминоциклогексантиолов. Обработка тозилатов *dl*-*транс*-(I) и *dl*-*цис*-2-бензоиламиноциклогексанола (II) тиомочевиной (III) в абс. спирте привела к тозилату *dl*-*транс*-2-бензоиламиноциклогексилизотиурония $C_6H_5CONHCH(CH_2)_4CH—SC(=NH)NH_2 \cdot HO_3SC_6H_4CH_3$-*n* (IV), который при щел. гидролизе дает *dl*-*транс*-2-бензоиламиноциклогексантиол (V). По мнению авторов, р-ция I с III, вследствие влияния соседнего с OH-группой ацильного остатка, происходит через промежуточный *dl*-*цис*-2-фенил-4,5-циклогексаноксазолин (VI), а взаимодействие II с III, благодаря отсутствию такого влияния, является простой S_N2-р-цией, идущей с инверсией конфигурации. Образование VI в качестве промежуточного продукта подтверждено тем, что при нагревании с III он дает IV, а *транс*-конфигурация V — его получением при обработке *мезо*-*цис*-циклогексенимина (VII) тиобензойной к-той. V был приготовлен также из *dl*-*цис*-2-фенил-4,5-циклогексаноксазолина (VIII); сплавление VIII с P_2S_5 привело к *dl*-*транс*-2-фенил-4,5-циклогексанотиазолину (IX), который затем действием HCl был превращен в хлоргидрат бензоата *dl*-*транс*-2-аминоциклогексантиола (X), образующий V при обработке NaOH. Так как возможность инверсии здесь имеется только в превращении VI → IX, то IX придана *транс*-конфигурация. При кипячении с 10%-ной HCl X дал хлоргидрат *dl*-*транс*-2-аминоциклогексантиола (XI). Обработка *dl*-*транс*-2-аминоциклогексанола (XII) бензальдегидом и S или метиловым эфиром дитиобензойной к-ты (XIII) привела к *dl*-*транс*-2-тиобензоиламиноциклогексанолу (XIV). При сплавлении с P_2O_5 XIV дал *dl*-*цис*-2-фенил-4,5-циклогексанотиазолин (XV), который, в противоположность IX, очень устойчив по отношению к HCl и расщепляется с образованием хлоргидрата *dl*-*цис*-2-аминоциклогексантиола (XVI) и бензойной к-ты лишь при нагревании с HCl до 180°. При сплавлении *dl*-*транс*-2-бензоил аминоциклогексанола с P_2S_5 получена смесь IX (9%) и XV (52%), разделенная кристаллизацией пикратов или же кипячением с 5%-ной HCl, при котором IX превращается в X, а XV не изменяется. Аналогичная обработка *dl*-*цис*-2-бензоиламиноциклогексанола (XVII) привела к смеси продуктов, из которой были выделены 10% IX и 4,5% XV. Смесь 2,4 *г* I (т. пл. 123°), 4 *г* III и 16 *мл* абс. спирта кипятят 10 час., фильтрат упаривают и получают IV, выход 2,5 *г*, т. разл. 138° (из CH_3OH). Смесь 1 *г* II (т. пл. 174—175°), 1 *г* III и 20 *мл* абс. спирта кипятят 23 часа и получают IV, выход 0,55 *г*. Смесь 1 *г* VI (т. пл. 159—160°), 1,2 *г* III и 14 *мл* абс. спирта кипятят 5 час. и получают IV, выход 0,66 *г*. Из маточного р-ра выделяют 0,22 *г* XVII, т. пл. 184—185°. Смесь 1 *г* IV и 10 *мл* 10%-ного водн. р-ра NaOH кипятят 5 мин., разбавляют 10 *мл* воды и после подкисления получают 0,5 *г* V, т. пл. 161—162° (из 50%-ного сп.). К р-ру 0,5 *г* VII (т. кип. 149—150°, т. пл. 20°) в 4 *мл* C_6H_6 прибавляют р-р 0,7 *г* C_6H_5COSH в 5 *мл* C_6H_6, выдерживают и получают V, выход 1,05 *г*. Растворяют X в 5%-ном р-ре NaOH и при подкислении получают V. Смесь 3 *г* VIII (т. пл. 46—47°) и 3 *г* P_2S_5 нагревают при 150—180° до прекращения выделения H_2S, продукт р-ции нагревают с 30 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, из органич. слоя экстрагируют эфиром XI, выход 1,92 *г*, т. кип. 157—159°/3 *мм*, т. пл. 51—52°; пикрат, т. пл. 195—196° (из CH_3OH). 1 *г* IX в 5 *мл* 5%-ной HCl нагревают 1 час при ∽ 100°, выход X 0,9 *г*, т. разл. 223° (из 3%-ной HCl); пикрат, т. пл. 167—168° (из 70%-ного CH_3OH). 1 *г* X в 10 *мл* 10%-ной HCl

кипятят 3 часа и после охлаждения получают в осадке C_6H_5COOH, а в фильтрате — **XI**, выход 0,5 *г*, т. пл. 225° (из CH_3OH). Смесь 1 *г* P_2S_5 и 0,85 *г* **XIV** сплавляют при 150°, затем нагревают при ~100° с 7 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, из выделившегося масла экстрагируют эфиром **XV**, выход 0,64 *г*, т. кип. 155—157°/3 *мм*; пикрат, т. пл. 131—132° (из CH_3OH). 1 *г* **XV** и 4 *мл* 20%-ной HCl (160—180°, 3 часа) дают 0,45 *г* **XVI**, т. разл. 245—247°. Смесь 1,5 *г* **XII**, 0,92 *г* C_6H_5CHO и 0,4 *г* S нагревают 3 часа при 100°, растворяют в 5 *мл* спирта и после фильтрования и разбавления 6 *мл* CCl_4 получают **XIV**, выход 1,63 *г*, т. пл. 120—121° (из CCl_4). Из 0,5 *г* **XII** и 0,7 *г* **XIII** (100°, до прекращения выделения CH_3SH) получают **XIV**. В. Андреев

11672. Диеновый синтез с 1-диэтиламинобутадиеном и термический распад аддуктов. Хюниг, Каханек (Diensynthesen mit 1-Diäthylaminobutadien und thermische Spaltung der Addukte. Hünig Siegeried' Kahanek Herbert), Chem. Ber., 1957, **90**, № 2, 238—245 (нем.)

Синтезированы аддукты 1-диэтиламинобутадиена (**I**) с этиловым эфиром акриловой к-ты (**II**), акрилнитрилом (**III**), метилвинилкетоном (**IV**), акролеином (**V**). **I** (т. кип. 64—66°/10 *мм*) с **II** в C_6H_6 (6 дней при 20°) дает этиловый эфир *цис*-2-диэтиламино-Δ^3-тетрагидробензойной к-ты (**VI**), выход 94%, т. кип. 80—83°/0,2 *мм*, Строение **VI** доказано: а) превращением в $\Delta^{1,3}$-дигидробензойную к-ту при кипячении с 20%-ной HCl; б) образованием этилового эфира *цис*-2-диэтиламиногексагидробензойной к-ты (выход 76%, т. кип. 124—125°/11 *мм*; йодметилат, т. пл. 157,5°) при гидрировании **VI** над Pt (из PtO_2); в) получением *цис*-2-диэтиламино-Δ^3-тетрагидробензилового спирта (**VII**) (выход 95,5%, т. кип. 125—127°/11 *мм*; пикрат, т. пл. 102°) при восстановлении **VI** $LiAlH_4$. **I** с **III** в C_6H_6 (2 дня) дает нитрил N, N-диэтил-Δ^3-тетрагидроантраниловой к-ты (**VIII**) (выход 93%, т. кип. 125—126°/11 *мм*), который гидрированием над Pt (из PtO_2) превращают в нитрил N, N-диэтилгексагидроантраниловой к-ты, выход 81%, т. кип. 130—132°/12 *мм*; пикрат, т. пл. 119—120°. Последний кипячением с 20%-ной HCl (3 дня) переводят в *транс*-2-диэтиламиногексагидробензойную к-ту, выход 58%, т. кип. 129—136°/0,8 *мм*, т. пл. 90—92°. **I** с **IV** в р-ре C_6H_6 (1 день при 0°) дает 2-диэтиламино-Δ^3-тетрагидроацетофенон (**IX**) (выход 42%, т. кип. 86—87°/0,2 *мм*; семикарбазон, т. пл. 160—163°) и продукты его разложения — $(C_2H_5)_2NH$ и $\Delta^{1,3}$-дигидроацетофенон (**X**), т. кип. 79—81°/12 *мм*. Гидрирование **IX** приводит к 2-диэтиламиногексагидроацетофенону (выход 27%), $(C_2H_5)_2NH$ и гексагидроацетофенону (**XI**). Образование из **X** $C_6H_5COCH_3$ при дегидрировании с H_2SO_4 аддукта с малеиновым ангидридом (выход 77%, т. пл. 121° (из этилацетата)) и красителя при сочетании с азобензолгидразинсульфокислотой, идентичного полученному из $\Delta^{1,3}$-дигидро-*о*-толуилового альдегида, свидетельствует о сопряженности циклогексадиенового кольца и CO-группы в **X**. **I** с **V** в эфире (5 час., 0°) дает *цис*-2-диэтиламино-Δ^3-тетрагидробензальдегид (**XI**), выход 84%, т. кип. 77—78°/0,6 *мм*; оксим, т. пл. 85—86°. Восстановление **XI** $LiAlH_4$ приводит к **VII**, выход 92%. По мнению авторов, **VIII** и **IX** аналогично **VI** и **XI** имеют *цис*-конфигурацию. Отщепление $(C_2H_5)_2NH$ от **VI**, **VIII**, **IX** и **XI** (в $C_6H_5CH_2OH$ при 154°) протекает мономолекулярно, причем скорость отщепления увеличивается в ряду **XI** < **IX** < **VI** < **VIII**. С. Кустова

11673. Тропилиден, тропон и трополон. Части I, II и III. Шантавый (Tropilidene, Tropone und Tropolone. I, II und III Teile. Šantavý František), Chem. Technik, 1956, **8**, № 6, 316—323; № 8, 445—455; № 9, 512—520 (нем.)

Обзор. Библ. 730 назв. См. также РЖХим, 1954, 37626

11674. Действие перекиси водорода на трополоны. I. Хинокитиол. Нодзоэ, Сато, Ито, Мацуи, Одзэки (Action of hydrogen peroxide on tropolones. I. Hinokitiol. Nozoe Tetsuo, Satô Masatsune, Itô Shô, Matsui Kazuo, Ozeki Takao), 東北大學 理科報告 Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts.Tôhoku Univ., 1954, Ser. I, **38**, № 3, 190—208; краткое сообщение см. Proc. Japan. Acad., 1954, **30**, № 7, 599—603 (англ.)

Окисление хинокитиола (**I**) 10%-ным щел. р-ром H_2O_2 при 30—35° сопровождается выделением CO_2 и приводит к смеси твердых и жидких карбоновых к-т. Из твердой части (ТЧ) после перекристаллизации из смеси петр. эфир-этилацетат выделена α-изопропилмуконовая к-та (**II**), т. пл. 141—143° (после продолжительного стояния на воздухе т. пл. 120—125°, что обусловлено, по-видимому, легкой лактонизацией **II**); моно-Na-соль **II**, т. пл. 107° и т. пл. 135° (из воды); фенациловый эфир, т. пл. 113—114°, а из жидкой части (ЖЧ) после обработки CH_2N_2 и перегонки выделены: а) метиловый эфир β-изопропиллевулиновой к-ты (**III**), т. кип. 70—95°/6 *мм*, $n^{25}D$ 1,4365; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 105—106° (из CH_3OH), который при омылении спирт. р-ром KOH дает β-изопропиллевулиновую к-ту (**IV**), т. пл. 73—74° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 176—177°; семикарбазон, т. пл. 196° (разл.), и б) метиловый эфир ненасыщ. γ-лактонокислоты (**V**), т. кип. 127—131°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4690, который при омылении спирт. р-ром KOH превращается с 50%-ным выходом в **II**. Восстановление **V** над Pt (из PtO_2) приводит к поглощению 1 моля H_2 и образованию соответствующего насыщ. эфира γ-лактонокислоты (**VI**), т. кип. 130—132°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4548, кипячение которого со спирт. р-ром KOH приводит к 5-изопропил-α-гидро-*цис*-муконовой к-те (**VII**), т. пл. 152—153° (из петр. эфира); дианилид, т. пл. 210° (из CH_3OH). При восстановлении ЖЧ над Pt (из PtO_2) и последующей обработке CH_2N_2 в качестве основного продукта также образуется **VI**, т. кип. 134—137°/5 *мм*, $n^{21}D$ 1,4571. Строение **II** доказано наличием в спектре комб. расс. сильного поглощения при 1634 *см*$^{-1}$, характерного для группировки $C=C-C=C-$, а также поглощением 2 молей H_2 при гидрировании над Pt с превращением **II** в α-изопропиладипиновую к-ту (**VIII**) (т. пл. 65—67° (из эф.-петр. эф.); дианилид, т. пл. 186—187° (из водн. сп.)), которая при сухой перегонке над $Ba(OH)_2$ дает 2-изопропилциклопентанон; семикарбазон, т. пл. 188—189° (из CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 152—153° (из CH_3OH). На основании ИК-спектра **II**, в котором имеются полосы поглощения при 6, 16, 12, 40 и 14, 19 μ, характерные для группировки $\overset{H}{>C}=\overset{H}{C<}$, а также из рассмотрения атомных моделей принято, что **II** имеет *цис-цис*-конфигурацию (*А*), которая является наиболее устойчивой. α,β-Ненасыщ. характер **V** подтверждается нереакционноспособностью **V** по отношению к анилину, что характерно для α,β-ненасыщ. лактонов, а также сдвигом в ИК-спектре **V** полосы поглощения, характерной для лактонной группировки, в сторону более длинных волн (5,72 μ) по сравнению с **VI** (5,63 μ). γ-Лактонный характер **V** подтверждается наличием в ИК-спектре несовпадающих максимумов поглощения, характерных для лактонной (5,72 μ) и сложноэфирной (5,79 μ) группировок (в δ-лактоне эти максимумы совпадали бы). При этерификации ЖЧ 8 час. кипячением со спиртом и H_2SO_4 наряду с этиловым эфиром **IV** (т. кип. 60—80°/5 *мм*, $n^{14}D$ 1,4353; ДНФГ, т. пл. 79—80° (из CH_3OH) образуется в качестве основного продукта этиловый эфир ненасыщ. γ-лактонокислоты (**IX**) строения (*Б*) или (*В*), т. кип. 141—143°/5 *мм*,

$n^{14}D$ 1,4710, в котором CO-группа не сопряжена с двойной связью, что доказывается отсутствием в ИК-спектре сдвига полосы поглощения, характерной для лактонной группы (5,68 μ) при восстановлении **IX** над Pt (из PtO_2) в соответствующий насыщ. эфир (**X**), т. кип. 133—136°/4 *мм*, $n^{26}D$ 1,4526. Омыление **IX** спирт. р-ром KOH приводит к **II**, выход 40%, а при омылении **X** образуется 5-изопропил-α-гидро-*транс* муконовая к-та (**XI**), т. пл. 106—107° (из петр. эф.), дианилид, т. пл. 192° (из CH_3OH). Строение **VII** и **XI** доказано их превращением в **VIII** при восстановлении над Pt (из PtO_2), а также образованием изопропилянтарной и щавелевой к-т при окислении **VII** и **XI** щел. р-ром $KMnO_4$. Конфигурация **VII** и **XI** установлена с помощью ИК-спектра (**VII** имеет полосу поглощения при 13,8 μ, что характерно для $>C=C<^{H}_{H}$ (с двумя H по одну сторону), а **XI** — полосу поглощения при 10,21 μ, характерную для $>C=C<$ (с H при разных атомах C в *транс*-положении)). При другом способе этерификации ЖЧ (двухнедельное стояние со спиртом и H_2SO_4 при −20°) наряду с этиловым эфиром **IV** образуется соединение $C_{11}H_{16}O_4$ (по-видимому, этиловый эфир ненасыщ. γ-лактонокислоты), т. кип. 148—154°/14 *мм*, $n^{19}D$ 1, 4710; восстановление последнего над Pt (из PtO_2) приводит к насыщ. соединению $C_{11}H_{18}O_4$, т. кип. 137—139°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4608, при гидролизе которого образуется **VII**. Фракционирование ЖЧ приводит к **IV** (т. кип. 110—113°/3 *мм*, $n^{16}D$ 1,4315) и жидкой к-те, т. кип. 187—190°/4 *мм*, $n^{16}D$ 1,4869, которая при гидрировании над Pt (из PtO_2) поглощает 1 моль H_2, превращаясь в жидкую монокарбоновую к-ту $C_9H_{14}O_4$ (**XII**), являющуюся, по-видимому, лактонокислотой, отличной от **VII** и **XI**; анилид, т. пл. 154° (из сп.). Отмечено, что при перекристаллизации ТЧ из воды или смеси петр. эфир-этилацетат **II** иногда полностью переходит в жидкую монокарбоновую к-ту (**XIII**), метиловый эфир которой (**XIV**) (получен действием CH_2N_2 на **XIII**) при стоянии с CH_3ONa снова превращается в **II**. При восстановлении **XIV** над Pt (из PtO_2) и последующем кипячении со спирт. р-ром KOH образуется **XII**, строение которой окончательно не установлено. Вопреки ранее сделанному наблюдению (Sebe E., Sci. Repts. Tôhoku Univ., 1952, Ser 1, **36**, **114**) установлено, что **IV** не образуется из **II** (или **XIII**) при обработке H_2SO_4, K_2CO_3 или KOH. Облучение УФ-светом не приводит к превращению **II** в *транс-транс*-изомер. Из реакционной смеси, образующейся при окислении **I**, после обработки $(CH_3)_2SO_4$ выделены **III** (т. кип. 53—68°/3 *мм*, $n^{27}D$ 1,4380) и диметиловый эфир **II**, т. кип. 92—95°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4970, строение которого подтверждено превращением его после гидрирования и омыления в **VIII**. Основываясь на этом, авторы считают, что **II** и **IV** образуются непосредственно из **I**, а ненасыщ. γ-лактонокислота является продуктом лактонизации **II**, протекающей при стоянии **II** на воздухе. Приведены УФ-спектры **II**, **VII**, **XI** и диметилового эфира **II**, ИК-спектры **II**, **V**—**VII**, **IX**—**XI** и диметилового эфира **II** и спектр. комб. расс. **II**.

Л. Хейфиц

11675. Действие перекиси водорода на тропоноиды. II. Трополон, β-метилтрополон и α- и γ-туйяплицины. **Нодзоэ, Ито, Мацуи, Одзеки** (Action of hydrogen peroxide on troponoids. II. Tropolone, β-methyltropolone, and α- and γ-thujaplicins. Nozoe Tetsuo, Itô Shô, Matsui Kazuo, Ôzeki Takao), Proc. Japan Acad., 1954, **30**, № 7, 604—608 (англ.)

Показано, что при окислении щел. H_2O_2 (30—35°, 15 час.) α-туйяплицина (**I**) образуется α-изопропилмуконовая к-та, выход 60%, т. пл. 141—143°. Аналогично окисление γ-туйяплицина (**II**) приводит к *транс*-β-изопропилмуконовой к-те (**III**), выход 25%, т. пл. 124—126°, и смеси к-т (**IV**); *n*-бромфенациловый эфир **III**, т. пл. 140,5—142°. Строение **III** подтверждено УФ-спектром, а также гидрированием над Pt в β-изопропиладипиновую к-ту (**V**). Фракционированием продукта метилирования **IV** (с помощью CH_2N_2) выделяют метиловый эфир β-изопропиллевулиновой к-ты, выход 15%, и в-во (**VI**), т. кип. 144—154°/8 *мм* (т-ра бани), $n^{18}D$ 1,4799—1,4807.

I R = *изо*-C_3H_7, R′ = R″ = H; **II** R = R′ = H, R″ = *изо*-C_3H_7; **VIII** R = R″ = H, R′ = *изо*-C_3H_7; **IX** R = R′ = R″ = H; **X** R = OH, R′ = R″ = H

Гидрирование **VI** над Pt с последующим щел. гидролизом приводит к 4-изопропил-α-гидромуконовой к-те (**VII**), т. пл. 105—107°. Гидрированием анилида **VII**, т. пл. 212—214°, над Pt синтезируют анилид **V**, т. пл. 164°. Строение **VII** подтверждено окислением щел. р-ром $KMnO_4$ в изопропилянтарную и щавелевую к-ты. Таким образом, показано, что в **IV** присутствует лактокислота (как и при окислении хинокитиола (**VIII**), см. пред. реф.). Окисление трополона (**IX**) щел. H_2O_2 (30—35°, 48 час.) приводит к смеси, которую обрабатывают петр. эфиром. Из р-ра выделяют неизмененный **IX**, выход 30%, и 3-окситрополон (**X**), выход 10%, т. пл. 137°. Из осадка выделяют *цис-цис*-муконовую к-ту (**XI**), т. пл. 179—184°; метиловый эфир, т. пл. 71—73°. Изучением УФ-спектра **XI** показано, что препарат содержит примесь *цис-транс*-изомера. Дальнейшее окисление **X** 10%-ной H_2O_2 приводит к **XI**, выход 60%. Окислением 4-метилтрополона получают α-метилмуконовую к-ту (**XII**), выход 50%, т. пл. 174—175°. Строение **XII** подтверждено УФ-спектром и гидрированием в α-метиладипиновую к-ту, т. пл. 62—64°.

Г. Сегаль

11676. Исправления к статье Нодзоэ, Китахара «Анионоидное замещение в 3-бромтрополоне». — (Erratum.), Proc. Japan Acad., 1954, **30**, № 7, 608 (англ.)

К РЖХим, 1955, 55024.

11677. Изомеризация циклооктана хлористым алюминием. Мацуда, Акиёси (シクロオクタンの鹽化アルミニウムによる異性化反應. 松田晶, 秋吉三郎), 工業化學雜誌, Kōrē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 12, 1004—1006 (япон.)

Изучена изомеризация циклооктана (**I**) под влиянием $AlCl_3$ до алкилциклогексанов (АЦГ). Полученная смесь изомерных АЦГ подвергалась дегидрогенизации и исследовалась зависимость состава образующихся алкилбензолов (АБ) от т-ры и кол-ва $AlCl_3$ при изомеризации. **I** получен гидрированием циклооктатетраена, т. кип. 84—85°/100 *мм*, т. пл. 11—13°. Нагревают 50 *г* **I** и 10 *г* $AlCl_3$ при 80—90° 30 мин. и разлагают 200 *мл* ледяной воды. Получают 41,9 *г* АЦГ, 28 *г* которой дегидрогенизуют при 325° Pt/C, получают 24 *г* АБ, содержащей 0,2% этилбензола (**II**), 14,6% *o*-ксилола (**III**), 52% *м*-ксилола (**IV**), 30,8% *n*-ксилола (**V**), 2,4% $CH_3C_6H_5$. Аналогично из 30 *г* **I** с 1 *г* $AlCl_3$ при 75—80° через 50 мин. получают АЦГ и из нее смесь АБ, содержащую 58,6% **II**, 14,0% **III**, 17,6% **IV**, 9,8% **V**, а при проведении р-ции изомеризации при 120° — 41,1%

II, 14,1% III, 28,6% IV, 15,9% V, 0,3% $CH_3C_6H_5$. Приведены ИК-спектры АЦГ и АБ после изомеризации в жестких и мягких условиях и таблица энергий АЦГ. Н. Швецов

11678. **Синтез *цис*-8-метилгидринданона-1. Бхаттачария, Чаттерджи** (Synthesis of *cis*-8-methylhydrindanone-1. Bhattacharyya Bidyut Kamal, Chatterjee Ramesh Chandra), Sci. and Culture, 1956, **21**, № 9, 543—544 (англ.)

Осуществлен синтез *цис*-8-метилгидринданона-1 (I). Конденсацией 2-метил-2-карбэтоксициклогексилиден-1-циануксусной к-ты с $BrCH_2COOC_2H_5$ получали диэтиловый эфир α-циано-α-(2-метил-2-карбэтоксициклогекс-$\Delta^{1,6}$-енил)-янтарной к-ты (II), т. кип. 195—200°/1,2 *мм*. Омыление II (конц. HCl к-та) давало три к-ты: (III) с т. пл. 152—153°, (IV) с т. пл. 184—185° и (V) с т. пл. 200°. Дикмановской конденсацией триметилового эфира III (т. кип. 155—158°/0,8 *мм*) получали β-кето-эфир (VI), т. кип. 135°/0,8 *мм*. При декарбоксилировании VI образуется 3-карбокси-8-метилгидрин-$\Delta^{4,9}$-енон-1 (VII), т. пл. 160°; семикарбазон (СК) VII, т. пл. 258—259°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) VII, т. пл. 114—115°; метиловый эфир VII (VIII), т. возг. 120°/1 *мм*; СК VIII, т. пл. 220°. Гидрированием VII (над PtO_2) получали насыщ. к-ту (IX), т. пл. 153—154°; ДНФГ IX, т. пл. 160°; метиловый эфир IX (X), т. возг. 120°/0,8—0,9 *мм*; СК X, т. пл. 190—191°. IX при окислении дает *цис*-1-метил-1,2-циклогександикарбоновую к-ту (т. пл. 160°). При обработке VII Cu-бронзой в хинолине с последующим гидрированием получается I, выделенный в виде СК I, т. пл. 220—221°. Метиловый эфир IV с CH_3ONa и CH_3J дает триметиловый эфир III, который был превращен в VII. Метиловый эфир V с CH_3ONa и CH_3J образует оксидиэфир, который с $KHSO_4$ и последующими гидрированием и омылением дает α-(2-метилциклогексил)-янтарную к-ту (XI), т. пл. 156°. Строение XI подтверждено сравнением с аутентичным образцом, полученным по методу Штоббе — Джонсона. В ходе работы синтезированы также лактон 2-метил-2-карбоксициклогексилиденпропионовой к-ты (т. пл. 147°) из 2-метил-2-карбэтоксициклогексанона и $Br(CH_2)_2COOC_2H_5$ и лактон α-(2-метилциклогексилиден)-янтарной к-ты (т. пл. 107°) из 2-метилциклогексанона и диметилового эфира янтарной кислоты. В. Антонов

11679. **Синтез производных 0 : 3 : 4-бициклононана. Бхаттачария, Банерджи** (Synthesis of 0:3:4 bicyclononane derivatives. Bhattacharyya Bidyut Kamal, Banerjee Amalendu), Sci. and Culture, 1956, **21**. № 9, 549 (англ.)

Осуществлен синтез 5-метилгидриндандиона-2,4 (I) и 1,5-диметилгидриндандиона-2,4(II). Метиловый эфир 5-метил-5-карбометокси-6-кетоциклогексенил-1-уксусной к-ты омыляли в 5-метил-6-кетоциклогексен-1-илуксусную к-ту (III), т. пл. 95°. Метиловый эфир III (т.кип.126—137°/3*мм*) конденсировали с $CH_2(COOC_2H_5)_2$ и продукт конденсации (IV), т. кип. 190—196°/1,5 *мм*, омыляли в 5-метилциклогексанон-6-диуксусную-1,2 к-ту (V), т. пл. 146—147°. V также была получена из III и $CNCH_2COOC_2H_5$ через метиловый эфир 2-(этилцианоацетат)-5-метил-6-кетоциклогексилуксусную к-ту (VI), т. кип. 180—185°/1,5 *мм*. Метиловый эфир V (т. кип. 150—155°/1 *мм*) циклизовали в кетоэфир (VII), т. кип. 140—145°/1,5 *мм*. Омылением VII получали I, т. возг. 75—80°/1,5 *мм*; *бис*-2,4-динитрофенилгидразон (БДНФГ) I, т. пл. 164—165° (разл.). При метилировании IV получен метиловый эфир 2-(1',1'-дикарбэтоксиэтил-1')-5-метил-6-кетоциклогексилуксусной к-ты (т. кип.189—193°/1 *мм*), гидролиз и этерификация которого дали метиловый эфир 2-(α-метилацетат)-5-метил-6-кетоциклогексилуксусной к-ты (VIII), т.кип. 155—160°/2*мм*. VIII также был получен из VI. Диметиловый эфир VIII циклизовали в β-кетоэфир (т. кип. 140—145°/1 *мм*), гидролиз которого дал II, т. возг. 75—80°/1,5 *мм*. II дает два БДНФГ с т. пл. 194°(разл.) и 218—220° (разл.). В. Антонов

11680. **Азосоединения. XVII. Синтез несимметричных спироангидридов. Овербергер, Билетч, Хуан Бао-дун, Блаттер** (Azo compounds. XVII. Synthesis of unsymmetrical spiroanhydrides. Overberger C. G., Biletch Harry, Huang Pao-Tung, Blatter H. M.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 12, 1717—1720 (англ.)

Описан новый путь синтеза несимметричных спироангидридов. Гидролиз 1,1'-дициандициклогексила (I) и 1,1'-дициандициклопентила (II) привел к 1,1'-дикарбоксидициклогексилу (III) и 1,1'-дикарбоксидициклопентилу (IV), из которых получены соответствующие диспироангидриды. Восстановлением $LiAlH_4$ из III приготовлен 1,1'-диоксиметилдициклогексил (V), при обработке H_2SO_4 давший диспиро-(3,4-бисциклогексан)-тетрагидрофуран (VI). К 50 *мл* 50% H_2SO_4 прибавляют 0,0092 моля I (Overberger, O'Shaughnessy, Shalit, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 2661), осторожно кипятят 3 часа, выливают в ледяную воду, осадок кипятят с 10% NaOH и в фильтрате после подкисления получают III, выход 35%, т. пл. 227,4—228,4° (из эф.). К 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 0,002 моля III, кипятят 2 часа, отгоняют р-ритель и получают диспиро-(α,α'-*бис*-циклогексан)-янтарный ангидрид (VII), выход 84%, т. пл. 145—146° (из сп.); также из IV получают диспиро-(α,α'-бисциклопентан)-янтарный ангидрид, выход 41,6%, т. пл. 63,2—64,0° (из эф.). К 0,0095 моля NaOH в 15 *мл* воды прибавляют 0,00127 моля VII, кипятят 4 часа и получают III, выход 93%. В колбу аппарата Сокслета помещают 250 *мл* абс. эфира и 0,16 моля $LiAlH_4$, а в экстрактор — 0,04 моля III, кипятят 42 часа, обрабатывают как обычно, для очистки кипятят с 10% NaOH и в осадке получают V, выход 26%, т. пл. 155,0—155,5° (из эф.), а в фильтрате после подкисления — 3,24 *г* III. К 10 *мл* 30% H_2SO_4 прибавляют 0,00044 моля V, кипятят 1 час, выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром и после отгонки р-рителя и сублимации в вакууме получают VI, выход 62%, т. пл. 52—53°. Смесь 0,0077 моля *азо-бис*-(1-цианциклопентана) и 50 *мл* толуола кипятят 24 часа и после отгонки р-рителя получают II, выход 72,4%, т. пл. 95—96° (из эф.-петр. эф.). К 50 *мл* 78% H_2SO_4 прибавляют 0,0068 моля II, кипятят 12 мин., выливают в ледяную воду, осадок для очистки дважды переосаждают из 10%-ного р-ра NaOH и получают IV, выход 66,9%, т.кип. 157,7—158,5° (из эф.). Сообщение XVI см. РЖХим, 1957, 11939. В. Андреев

11681. **Использование толуола как исходного сырья в органическом синтезе. Йокота, Тэрасаки** (トルエンの利用有機合成の原料として 横田普, 寺崎孝一), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1956, **14**, № 5, 315—324 (япон.)

Обзор о возможном использовании толуола как исходного сырья в органич. синтезе. Библ. 53 назв. Л. Яновская

11682. **Получение и доказательство строения 3,5-ди-*трет*-бутилтолуола. Гёзе, Рейнард, Сутер-**

брук, Веркаде, Вепстер (Preparation and proof of the constitution of 3,5-di-*tert*-butyltoluene. Geuze J., Ruinard C., Soeterbroek J., Verkade P. E., Wepster B. M.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 4, 301—310 (англ.)

3,5-ди-*трет*-бутилтолуол (I), т. кип. 98°/5,7 *мм*, т. пл. 31—32°, получен с выходом 52% по ранее описанному методу (Capeller, Helv. Chim. Acta, 1928, 11,168) р-цией $C_6H_5CH_3$ с $(CH_3)_3CCl$ в присутствии $AlCl_3$. Для доказательства положения $(CH_3)_3C$-групп I превращен (HNO_3, *d* 1,52 и конц. H_2SO_4, 2 часа, <0°) в 2,6-динитро-3,5-ди-*трет*-бутилтолуол (II), выход 68%, т. пл. 176—177° (из сп.). II был восстановлен скелетным Ni (в эф., ∽20°) в 2-нитро-6-амино-3,5-ди-*трет*-бутилтолуол (III), выход 80%, т. пл. 97,5—98,5° (из разб. сп.). Формилированием III (кипячение 6 час. с HCOOH) получен 2-нитро-6-формиламино-3,5-ди-*трет*-бутилтолуол (IV), выход 81%, т. пл. 174—175° (из сп.), а ацетилированием III—2-нитро-6-ацетиламино-3,5-ди-*трет* бутилтолуол (V), выход 84%, т. пл. 223—224° (из разб. сп.). Восстановление IV и V скелетным Ni дало соответственно 2-амино-6-формиламино-3,5-ди-*трет*-бутилтолуол (VI), выход 90%, т. пл. 206—207° (из разб. сп.), и 2-амино-6-ацетиламино-3,5-ди-*трет*-бутилтолуол (VII), выход 98%, т. пл. 208,5—209,5° (из разб. сп.). VI с $(CH_3CO)_2O + CH_3COOH$ образует 2-ацетиламино-6-формиламино-3,5-ди-*трет*-бутилтолуол (VIII), выход 75%, т. пл. 286,5—287,5 (разл.; из петр. эф.+ абс. сп.), который получен также формилированием VII, выход 65%. Из идентичности обоих образцов (доказано по т-рам плавления, т-ре плавления их смеси и по ИК-спектрам) следует, что II и I обладают симметричным строением. Нитрованием I (HNO_3, *d* 1,52, в $(CH_3CO)_2O$) получен 2-нитро-3,5-ди-*трет*-бутилтолуол (IX), выход 88%, т. пл. 65—66° (из сп.), восстановление которого скелетным Ni (абс. сп., 60°) привело к 2-амино-3,5-ди-*трет*-бутилтолуол (X), выход 87%, т. пл. 31—32° (из водн. сп.). X через диазониевую соль превращен в 2-окси-3,5-ди-*трет*-бутилтолуол (XI), выход 15%, т. пл. 51,5—52,5° (из петр. эф); фенилуретан, т. пл. 164,5—165,5° (из петр. эф. и водн. сп.). По т-ре плавления, т-ре плавления смеси и по т-ре плавления их уретанов XI идентичен препарату, полученному алкилированием *о*-крезола бутиленом в присутствии H_2SO_4 в C_6H_6. Это доказывает орто-положение нитрогруппы в IX и наличие свободного орто-положения, а следовательно, и положение $(CH_3)_3C$-групп в I, если учесть, что он обладает симметричным строением. Строение VIII (как *бис*-ацилпроизводного) подтверждено тем, что VIII не реагирует с HNO_2 и тем, что ИК-спектры и УФ-спектры VIII отличаются от спектров первичных ароматич. аминов. Нитрование X (HNO_3, *d* 1,52, конц. H_2SO_4) дало III, выход 74%. Из 2,64 *г* III и 10 *г* $(CH_3CO)_2O$ (2 часа, 140°) получен 2-нитро-6-диацетиламино-3,5-ди-*трет*-бутилтолуол (XII), выход 74%, т. пл. 153,5—154,5 (из сп.). XII при обработке 0,1 н. CH_3ONa в абс. CH_3OH превращается в V, выход 97%. Из 1 *г* VI, 2 *г* $(CH_3CO)_2O$, 15 *г* лед. CH_3COOH (кипятят 3 часа) получен 2-диацетиламино-6-формиламино-3,5-ди-*трет*-бутилтолуол, выход 78%, т. пл. 179—180° (из петр. эф.). II восстановлен скелетным Ni в 2,6-диамино-3,5-ди-*трет*-бутилтолуол, выход 82%, т. пл. 109,5—110,5° (из водн. сп.). В. Смит

11683. **Синтез 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола. Хартингсвелдт, Веркаде, Вепстер** (Synthesis of 1,3,5-tri-*tert*. butylbenzene. Hartingsveldt W. van, Verkade P. E., Wepster B. M.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 4, 349—354 (англ.)

Получен 1,3,5-три-*трет*-бутилбензол (I), исходя из 3,5-ди-*трет*-бутилтолуола (II). II окислен $KMnO_4$ в 3,5-ди-*трет*-бутилбензойную к-ту (III), метиловый эфир которой (IV) по р-ции Гриньяра превращен в диметил-3,5-ди-*трет*-бутилфенилкарбинол (V), соответствующий хлорид которого (VI) с CH_3MgJ дал I. Строение I подтверждено ИК-спектром. К 35 *г* II, 120 *г* пиридина, 60 *г* воды, 15 *г* KOH прибавляют при 95° за 3 часа 67 *г* $KMnO_4$, перемешивают еще 1,5 часа при 95°; обычной обработкой получено 19,5 *г* III, выход 63% (на использованный II), т. пл. 171,5—172,5° (из водн. CH_3COOH) и 161—162° (из 80%-ного сп.; неустойчивая форма). При использовании CrO_3 в CH_3COOH выход III 17%, а $Na_2Cr_2O_7$ в водн. H_2SO_4 + + CH_3COOH — 23%. 20 *г* III кипятят 1 час с 32 *г* $SOCl_2$, избыток $SOCl_2$ отгоняют в вакууме, прибавляют 20 *мл* абс. CH_3OH, кипятят 2 часа, выделяют IV, выход 85%, т. пл. 51—52° (из абс. CH_3OH). Р-цией 14 *г* IV с CH_3MgJ (из 3 *г* Mg, 12 *г* CH_3J в 50 *мл* эф.) получен V, превращенный в VI насыщением HCl (газом). VI при кипячении 4 дня с CH_3MgJ (из 2,0 *г* Mg, 12 *г* CH_3J в 35 *мл* эф.) дал I, выход 35%, т. пл. 73—73,5° (из сп.), т. кип. 128—129°/17 *мм*. В. Смит

11684. **Алкилирование анизола β-амиленом в присутствии катализаторов этилэфирата фтористого бора и соединения фтористого бора с ортофосфорной кислотой. Завгородний С. В., Вахтин В. Г.,** Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 42, № 2, 37—39

При алкилировании анизола (I) β-амиленом (II) в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ получены 4-*втор*-амиланизол (III) — главный продукт р-ции, 2-*втор*-амиланизол (IV) и диамиланизолы (V). Алкилирование в присутствии эфирата BF_3 дает худшие выходы. К 9,5 *г* H_3PO_4, насыщ. 5,2 *г* BF_3, прибавляют 27 *г* I и при ~20° за 1,5 часа прибавляют 35 *г* II, через 14—16 час. промывают водой, 5%-ным Na_2CO_3, сушат (до 170° отгоняют I и II), выход алкилата 62%; содержит 80% III, т. кип. 104—106°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5164, d_4^{20} 0,9584; 16% неочищ. IV, т. кип. 95—98°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5012, d_4^{20} 0,9330, и ~4% V. При окислении III 5%-ной HNO_3 получена $4\text{-}CH_3OC_6H_4COOH$, а при окислении IV — к-та с т. пл. 105—107°. В. Беликов

11685. **О строении димеров, производных пропенилбензола. II. Фунакубо, Ватанабэ** (Über die Konstitutionsfrage der dimeren Verbindungen der Propenylbenzol-derivaten. II. Funakubo Eiichi, Watanabe Ai), Technol. Repts Osaka Univ., 1955, 5, № 163—187, 469—478 (нем.)

При этилировании изохавибетола, 1, 3, $4\text{-}C_6H_3\text{-}(CH{=}CHCH_3)(OH)(OCH_3)$ (I) C_2H_5Br или бромировании этилового эфира I (II) бромом, наряду с нормальными продуктами р-ций иногда образуется в незначительном кол-ве диэтиловый эфир (III) диизохавибетола (IIIa). III получен с удовлетворительным выходом нагреванием II с HBr или CH_3COOH, содержащей H_2SO_4. Смолистое в-во (СВ), получающееся при этилировании I C_2H_5Br, состоит частично из моноэтилового эфира IIIa (IV) и несодержащей OH-группы фракций. IV, выделенный в виде ацетата (IVa), образует с *н*-C_3H_7Br этил-*н*-пропиловый эфир IIIa, т. пл. 104,5—106,5°, полученный также этилированием *н*-пропилового эфира IIIa (ацетат, т. пл. 107,5—108,5°). Предположено, что IV имеет строение 1-(3-этокси-4-метоксифенил)-2-(3-окси-4-этоксифенил)-1,2-диэтилэтилена или 1-(3-этокси-4-метоксибензил)-2-(3-окси-4-этоксибензил)-1,2-диметилэтилена. В охлаждаемый р-р 10 *г* II в 60 *мл* спирта пропускают 5 *г* HBr, нагревают 3,5 часа при 100°, отгоняют спирт и извлекают эфиром III, выход 4,2 *г*, т. пл. 123—124,7° (из сп.). 10 *г* II в смеси 25 *мл* CH_3COOH и 1 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 1 час при 100°, приливают 10 *мл* спирта и отделяют III, выход 6,8 *г*. 50 *г* II в 0,3 *л* эфира бромируют 43 *г* Br_2 в 1 *л* эфира, оставляют на 30 мин. при 20°,

концентрируют до 1/3 объема, отделяют дибромид **II**, т. пл. 120—120,5°, и получают III, выход 2 *г*. К р-ру 2 молей **I** в 350 *мл* спирта приливают р-р 2,3 моля KOH в 0,4 *л* спирта, затем 2 моля C_2H_5Br, нагревают 1,5 часа при 45—70°, оставляют на ночь, добавляют еще 0,25 моля C_2H_5Br, нагревают 1 час при 60—85°, и 6,5 часа при 85—89°; на следующий день добавляют еще 0,25 моля C_2H_5Br, нагревают 1 час при 120°, отгоняют спирт и C_2H_5Br, приливают воду, извлекают эфиром и выделяют II, выход 151,7 *г*, т. пл. 50°, III, выход 35,9 *г*, и (СВ), выход 94,3 *г*. СВ нагревают с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa, разбавляют водой и извлекают эфиром **IVa**, т. пл. 144—145,7° (из сп.). Д. Витковский

11686. Синтез 3,4,5-триметоксифенилацетальдегида. Дафф, Пеппер (The synthesis of 3,4,5-trimethoxyphenylacetaldehyde. Duff J. G., Pepper J. M.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 6, 842—844 (англ.)

В связи с изучением механизма действия мецкалина синтезирован 3,4,5-триметоксифенилацетальдегид (**I**), исходя из 3,4,5-триметоксиаллилбензола (**II**), а также из 3,4,5-триметоксибензальдегида (**III**). 20,8 *г* **II** в 100 *мл* воды и 200 *мл* спирта гидроксилируют добавлением 5,5 *г* $KMnO_4$ в 1,1 *л* воды при <15°; фильтрат упаривают до 400 *мл*, экстрагируют C_6H_6, концентрированием экстракта выделяют 3-(3′, 4′, 5′-триметоксифенил)-пропандиол-1,2 (**IV**), выход 52,6%, т. пл. 83—84° (из петр. эф. + бзл.). 6,4 *г* **IV** в 300 *мл* воды окисляют 3,7 *г* HJO_4 в 200 *мл* воды, добавляют 10%-ный р-р $Pb(NO_3)_2$; фильтрат экстрагируют эфиром (5×50 *мл*), затем C_6H_6 (50 *мл*). Из соединенных экстрактов отгоняют р-рители и перегоняют **I**, выход 31,1%, т. кип. 160—190° (т-ра бани) /0,05 *мм*, т. пл. 39—40°; семикарбазон, т. пл. 186—187°. 5 *г* **IV** в 55 *мл* сухого C_6H_6 окисляют 9,3 *г* $Pb(OOCH_3)_4$ при кипячении, выход **I** 50,9%. Из 14,8 *г* **III** и 9 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$ (в присутствии C_2H_5ONa), по методу Дарзана, получают соответствующий глицидный эфир, разлагают его разб. HCl, экстрагируют C_6H_6, перегонкой в вакууме выделяют **I**, выход 3,7%. С. Сосин

11687. Реакция Шмидта. IV. Реакция с α-метил-α-этилбутирофеноном. Колбреннер, Шюрх (The Schmidt reaction. IV. Reaction with α-methyl-α-ethylbutyrophenone. Kohlbrenner Philip J., Schuerch Conrad), J Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6066—6067 (англ.)

Изучена р-ция Шмидта для α-метил-α-этилбутирофенона (**I**). Р-ция протекает аномально при отщеплении иона карбония, причем образуется: $CH_3COC_2H_5$ (**II**), $(C_2H_5)_2CO$ (**III**), CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$ и C_6H_5COOH (**IV**). Кроме того, обнаружен $C_6H_5NH_2$ (**V**), присутствие которого может быть объяснено р-цией **IV** с HN_3. В продуктах р-ции отсутствуют N-замещ. амиды и *трет*-алкиламины, образования которых следует ожидать при нормальном протекании р-ции Шмидта. **I** не подвергается перегруппировке по механизму, предложенному ранее (см. РЖХим, 1956, 12785), так как не были найдены 3-этил-3-фенилпентанон-3 или 4-метил-4-фенилгексанон-3. Р-р 268 *г* $C_6H_5COC_2H_5$ в 250 *мл* C_6H_6 кипятят 5 час. с NH_2Na (из 46 *г* Na и 1 *л* жидкого NH_3), прибавляют 220 *г* C_2H_5Br и перемешивают 12 час.; выход *втор*-бутилфенилкетона (**VI**) 240 *г*, т. кип. 105—110°/10 *мм*. Алкилирование **VI** в тех же условиях дает 139 *г* **I**, т. кип. 128,5—129°/11 *мм*, $n^{21}D$ 1,5123. 0,1 моля **I** растворяют в конц. H_2SO_4, прибавляют при 30—40° за 3 часа 0,27 моля NaN_3 и выливают на лед, перегонкой полученного масла выделяют 1,6 *г* **II**, 0,6 *г* **III**, 1,9 *г* к-ты (вероятно, α-метил-α-этилмасляной), т. кип. 69—75°/10 *мм*, и ~2,5 *г* **I**. Из водн. р-ра извлекают 4,6 *г* **IV** и затем отгоняют амины; получают 1,6 *г* $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$, 0,7 *г* $CH_3NH_2 \cdot HCl$, 8,3 *г* NH_4Cl и 2 *г* **V**. П. Аронович

11688. Смешанные бензоины из салицилового альдегида. Пхадке (Mixed benzoins of salicylaldehyde. Phadke R. J.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C)15**, № 4, B208—B210 (англ.)

В противоположность C_6H_5CHO (**Iа**), одинаково способного отдавать и принимать водород в процессе образования бензоина, 4-$CH_3OC_6H_4CHO$(**Iб**) и 3-CH_3O-4-HOC_6H_3CHO (**Iв**) ведут себя при аналогичной конденсации избирательно, что позволяет синтезировать смешанные бензоины. При кипячении 4 часа 2-HOC_6H_4CHO (**II**) с **Iа—в** (по 0,1 моля) в 100 *мл* спирта с 10 *г* KCN в 20 *мл* воды получают соответствующие $ArCHOHCOC_6H_4OH$-2 (**IIIа—в**) (даны т. пл. в °С (из сп.+ + CH_3COOH)): **IIIа**, 87—89; **IIIб**, 105—107; **IIIв**, 151—152. Строение **IIIа** подтверждено отсутствием сходства с 2-$HOC_6H_4CHOHCOC_6H_5$, а **IIIб** и **IIIв** — расщеплением KJO_4 до **Iб** и **Iв**. Склонность **II** отдавать H объяснена наличием орто-эффекта, а изменение окраски **IIIа—в** от светло-желтой до шоколадной при кристаллизации из разных смесей спирта и CH_3COOH и цветные р-ции **IIIа—в** с H_2SO_4 — их внутрикомплексным строением и способностью претерпевать таутомерную перегруппировку с образованием ортохиноидных соединений. К. М. Хайкина

11689. Мнимая активность перхлората серебра как катализатора образования фталидов из *о*-бензоилбензойной кислоты. Бертон, Манди (The alleged activity of silver perchlorate as a catalyst for the formation of phthalides from *o*-benzoylbenzoic acid. Burton H., Munday D. A.), Chemisty and Industry, 1956, № 16, 316 (англ.)

Сопоставляя выходы фталидов из *о*-бензоилбензойной к-ты и соответствующих нуклеофильных реагентов (напр., *м*-ксилола) в присутствии $AgClO_4$, не содержащего $HClO_4$, и в присутствии $HClO_4$, авторы подтверждают сделанный ими ранее вывод (РЖХим, 1954, 19759), что катализатором является не $AgClO_4$, а $HClO_4$, присутствующая в последнем в виде следов. Л. Обухова

11690. Расщепление серебряной соли, сопровождаемое перегруппировкой. Смит, Селлас (A silver salt degradation involving rearrangement. Smith Walter T., Jr, Sellas James T.), Trans. Kentucky Acad. Sci., 1955, 16, № 3, 72—75 (англ.)

$C_6H_5C(CH_3)_2CH_2COOAg$ при кипячении с Br_2 в CCl_4 дает смесь 48% $C_6H_5C(CH_3)_2CH_2Br$, 28% $C_6H_5CH_2C(CH_3)BrCH_3$ (**I**) и 24% $C_6H_5CH{=}C(CH_3)CH_3$, являющегося продуктом дегидробромирования **I**. Образование **I** свидетельствует об участии в р-ции свободного радикала $C_6H_5C(CH_3)_2\dot{C}H_2$, который частично перегруппировывается в $C_6H_5CH_2(CH_3)_2\dot{C}$. К. Хайкина

11691. Действие натрия на фенилиминоэфиры. II. Конденсация некоторых производных фениловых эфиров орто- и пара-замещенных фенилиминобензойных кислот. Жонен, Сешо (Action du sodium sur les phénylimino-éthers. II. Condensation de quelques dérivés *o-* et *p*-substitués du phénylimino-benzoate de phényle. Jaunin Roland, Séchaud Gabriel), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 5, 1257—1262 (франц.; рез. англ.)

Фениловые эфиры *о*-(**I**) и *п*-(**II**) фенилиминотолуиловых и фенилимино-*о*-метоксибензойной (**III**) к-т легко реагируют в эфирном р-ре с Na, причем получаются соответствующие *о*-толил-(**IV**), *п*-толил-(**V**) и 2,2′-диметоксибензил-(**VI**)-дианилы, строение которых доказано гидролизом их 60%-ным р-ром H_2SO_4 в *о*- и *п*-толилы и 2,2′-диметоксибензил; во втором случае кроме того образуются с незначительным выходом *п*-толуидид (**VII**). Фениловый эфир фенилимино-*п*-метоксибензойной к-ты (**VIII**) почти не реагирует в аналогичных условиях, но при кипячении в *н*-бутиловом эфире (**IX**), после частичного гидролиза образующейся смеси про-

дуктов 20%-ной HCl, получены 4,4′-диметоксибензил (X), *п*-метоксибензанилид (XI), N-(*п*-метоксибензил)-анилин (XII) и N,N′-дифенил-*п*-метоксибензамидин (XIII). XII получается, по-видимому, в результате восстановления VIII, а XIII — в результате конденсации 2 молей VIII и последующего отщепления *п*-$CH_3O—C_6H_4—COOH$. 0,3 моля соответствующего анилида в 180 *мл* толуола и 0,3 моля PCl_5 нагревают при 70°, отгоняют $POCl_3$ и р-ритель, продукт растворяют в 140 *мл* $CHCl_3$, добавляют 0,36 моля C_6H_5ONa, оставляют на 12 час. и получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C): I, 62, 89—90; II, 50, 86—87; III, 53, 71—72; VIII, 38, 83—85. Взвесь 1,5 *г* Na в р-ре 0,03 моля I, II или III в 0,1 *л* эфира кипятят 1 час в атмосфере N_2, р-р нейтрализуют CH_3COOH, вымывают р-ром NaOH фенол, концентрируют и получают (обозначения те же): IV, 69, 183—184 (из сп.-тетрагидрофурана); V, 48, 150—150,5 (из сп.-диоксана); VI, 31, 203—204 (из сп.-диоксана); из маточного р-ра, после отделения V, выделяют VII, выход 6%. Продукт аналогичной р-ции 0,03 моля VIII гидролизуют 20%-ной HCl и получают X, выход 0,7%. К взвеси 15 *г* Na в 0,1 *л* IX добавляют 9,1 *г* VIII, кипятят 13 час. в атмосфере N_2, извлекают фенол, отгоняют р-ритель, остаток кипятят 30 мин. с 20%-ной HCl, отделяют хлоргидрат XIII, выход 0,29 *г*, т. пл. 250—257°, из которого выделяют XIII, т. пл. 133,5—134° (из сп.), извлекают эфиром XI, выход 13,7%, т. пл. 168° (из сп.), и X, выход 3,7%, т. пл. 130—132° (из сп.); р-р подщелачивают и извлекают эфиром XII, выход 0,326 *г*, т. пл. 62—64° (из *изо*-C_3H_7OH). Все т-ры плавления исправлены. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 23693.

Д. Витковский

11692. Изучение производных амидоксима. I. Алкилирование 3,4-диметилбензамидоксима. Канадзава, Овада, Йосида, Сато (アミドキシム誘導體の研究. 第 1 報. 3,4-ジメチルベンズアミドキシムのアルキル化について. 金澤定一, 大和田悦郎, 吉田眞, 佐藤徹雄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem.Sec., 1955, 76, № 6, 654—657 (япон.)

Двумя путями из 3,4-диметилбензамидина (I) действием NH_2OH и из 3,4-диметилбензонитрила (II) и NH_2OH синтезирован 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3C(=N'OH)$-$N''H_2$ III). С C_2H_5ONa III дает Na-соль (IV), которая алкилируется посредством RJ до O-алкил-3,4-бензамидоксимов. При действии $(CH_3)_2SO_4$ (V) на III в зависимости от pH среды образуется O-метил-3,4-диметилбензамидоксим (VI) и небольшое кол-во N′-метил-3,4-диметилбензамидоксима (VII) (pH>7) или в качестве основного продукта — VII и лишь немного VI (pH<7). Гидролиз III (5%-ный NaOH, кипячение 1 час) приводит к II; последний образуется также при щел. гидролизе VI и других O-алкилпроизводных. Щел. гидролиз N′-этил-3,4-диметилбензамидоксима (VIII) привел к 3,4-диметилбензамиду и 3,4-диметилбензальдегиду (IX). К 46,1 *г* I и 16,9 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 300 *мл* воды за 2 часа добавляют 11 *г* NaOH в 300 *мл* воды, на другой день получают III, выход 96%, т. пл. 150—151° (из сп.). К кипящей смеси 131 *г* II, 87,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 250 *мл* CH_3OH за 5 час. добавляют 69 *г* Na_2CO_3, оставляют на 12 час. при 40—50°, кипятят 6 час., фильтруют, упаривают до 1/4, получают III, выход 86%. IV получают действием на спирт. р-р III 1 моля C_2H_5ONa, удалением спирта, добавлением C_6H_6, кипячением, удалением C_6H_6, высушиванием при 100°. К 0,02 моля IV в 30 *мл* $CH_3COC_2H_5$ при 75° добавляют 0,024 моля RJ, нагревают, удаляют р-ритель, извлекают C_6H_6, фильтрат разбавляют петр. эфиром, получают (даны конечный продукт, время нагревания в мин., т. пл. в °C): VI, 20, 88; O-этил-3,4-диметилбензамидоксим (X), 56, 48—48,5; O-*н*-пропил-3,4-диметилбензамидоксим, 114, 56—57; O-изопропил-3,4-диметилбензамидоксим, 480, 95—96. При ведении р-ции в C_6H_6 или толуоле время р-ции значительно увеличивается. При р-ции IV с C_2H_5J в $CH_3COC_2H_5$ в присутствии $CaCO_3$ (кипячение 1 час) основной продукт — 3,4-диметилфенилмочевина, выход X невелик. К 5 *г* III в 20 *мл* CH_3OH добавляют 20 *мл* 20%-ного NaOH и затем при 35° 7,7 *г* V, перемешивают 5 мин., добавляют NH_4OH, удаляют р-ритель в вакууме, извлекают эфиром, получают VI, выход 76%; водн. слой подщелачивают, извлекают C_6H_6, получают VII, выход 9,2%. В 5 *г* III, 1 *г* H_3BO_3, 20 *мл* CH_3OH и 10 *мл* воды при 25—35° вводят 7,7 *г* V, поддерживая pH 5,6—5,8, добавляют по каплям 30%-ный NaOH, перемешивают 50 мин., как описано выше, выделяют VII, выход 79%, и VI, выход 11,1%; *п*-нитробензолсульфонильное производное VII, т. пл. 173°. Аналогично VII в щел. р-ре получают VIII, выход 0,6%, т. кип. 142—145°, наряду с VIII образуется 17,5% IX и 55% X.

Л. Яновская

11693. Динитрование *п*-ди-*трет*-бутилбензола. Белл, Бак (The dinitration of *p*-Di-*tert*-butylbenzene. Bell F., Buck K. R.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1890—1891 (англ.)

При нитровании 1,4-ди-*трет*-бутилбензола (I) получены 2,5-(II) и 2,6-(III)-динитро-1,4-ди-*трет*-бутилбензолы. Строение II доказано отсутствием дипольного момента и окислением дитозилата 2,5-диамино-1, 4-ди-*трет*- бутилбензола (IV), полученного из II, в дитозилат 2,5-ди-*трет*-бутил-1,4-хинонимина (V). Дипольный момент III 2,3 *D*, что соответствует мета-положению нитрогрупп. III не реагирует с кипящим пиперидином в отличие от 2,3-динитро-1,4-ди-*трет*-бутилбензола (Le Fèvre, Le Fèvre, J. Chem. Soc., 1935, 964). 20 *г* I сначала нитруют до мононитропроизводного (Carpenter и др., J. Organ. Chem., 1951, 16, 586) и после этого далее по описанному методу (Boedtker, Bull. Soc. chim. France, 1906, 35, 835). Кристаллизацией из CH_3COOH выделяют II, выход 6 *г*, т. пл. 191°; III, выход 1 *г*, т. пл. 141°, и в-во с т. пл. 74—90°, выход 1,6 *г*. Восстановление II Fe-порошком в спирте в присутствии HCl (к-ты) дало диамин, выделенный в виде IV · *п*-$C_6H_4Cl_2$ (из продажного *о*-$C_6H_4Cl_2$, содержащего *п*-$C_6H_4Cl_2$), теряет р-ритель при 170°. IV при обработке N-бромсукцинимидом в пиридине дает V, т. пл. 258—260° (из *о*-$C_6H_4Cl_2$).

В. Беликов

11694. Исправления к статье Муда, Дейка, Нивинда «Синтез производных β-фенилэтиламина. III. Вещества бронхорасширяющего действия» —(Erratum), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 11, 1573 (франц.)

К РЖХим, 1956, 16015. В статье и реферате (8-я строка от конца) вместо «Смеси 0,65 моля конц. водн. р-ра NH_3, 0,375 моля» должно быть: «Смеси 0,200 моля *п*-толуилового альдегида, 0,200 моля».

11695. Некоторые 1,3-дифенилпропиламины. Кристиансен, Браун, Хей, Никкон, Сандин (Some 1,3-diphenylpropylamines. Christiansen Robert G., Brown Raymond R., Hay Allan S., Nickon Alex, Sandin Reuben B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 4, 948—951 (англ.)

Для испытания действия против саркомы 37 получен ряд алкоксизамещ. 1,3-дифенилпропиламинов (I) восстановлением дигидрохалконов (II) или их оксимов (ОК). II синтезированы гидрированием халконов. Из эквимолекулярных кол-в 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2CHO$ и 3-оксиацетофенона в присутствии CH_3ONa получен 3′-окси-3,4,5-триметоксихалкон, выход 87%, т. пл. 173—174° (из сп.); аналогично из 3,5-диметоксиацетофенона и пипероналя получен 3′,5′-диметокси-3,4-метилендиоксихалкон, выход 87%, т. пл. 123° (из сп.). Гидрированием халконов над Pt (из PtO_2) в этилацетате при 3,5 *ат* получены II (указаны заместители, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)):

4',3,4,5-тетраметокси, 77, 94—95; 3'-окси-3,4,5-триметокси, 90, 140—140,5; 3',3,4,5-тетраметокси, 80, 69—70; 3',5'-диметокси-3,4-метилендиокси, 85, 76—77. Обработка **II** и $NH_2OH \cdot HCl$ в пиридине + спирт привела к ОК **II** (указаны заместители, выход в %, т. пл. в °С): 4',3,4,5-тетраметокси, 81, 101—102; 3'-окси-3,4,5-триметокси, 90, 131—132; 3',4',5'-триметокси-3,4-метилендиокси (**III**), 77, 108—109; 2', 3',4'-триметокси-3,4-метилендиокси, 61, 110—111. ОК **II** восстановлены в **I** Na в кипящем спирте (метод А) или на скелетном Ni (85°, 1 час, 70 *ат*) (метод Б) либо Na/Hg в спирте; ряд **I** был также получен из **II** р-цией Лейкарта (метод В) (перечислены заместители, метод получения и выходы в %, т. пл. производных в °С): 4',2,3-триметокси, А, 59, В, 37, хлоргидрат (ХГ), 202—203, пикрат (ПК), 157—158; 4',4-диметокси, А, 69, В, 81, ХГ, 185—186, ПК, 168—169; 3,4-диметокси, А, 57, В, 88, ПК, 127—129; 4',3,4,5-тетраметокси, В, 75, ХГ, 192—193, N-ацетил, 85—86; 3',4',5'-триметокси-3,4-метилендиокси, В, 57, ХГ, 201—202, ПК, 150—151; 3,4-метилендиокси, В, 40, ХГ, 173—174, ПК, 218—219; 3',3,4,5-тетраметокси, В, 56, ХГ, 195—196, N-ацетил, 92—93; 3'-окси-3,4,5-триметокси (**IV**), В, 80, т. пл. амина 193—194°; 2',3',4'-триметокси-3,4-метилендиокси, В, 38, ПК, 158—159; 3',5'-диметокси-3,4-метилендиокси, А (из **III** с отщеплением 4-метоксигруппы), 35, ПК, 185—187. Получить **IV** по методу В не удалось. 7 из полученных **I** оказались активными против саркомы, но в дозе, близкой к летальной. В. Смит

11696. Синтезы некоторых β-арил-β-метоксиэтиламинов. Мерц, Финк (Synthese einiger β-Aryl-β-methoxyäthylamine. Merz K. W., Fink J.), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 7, 347—358 (нем.)

Синтезированы интересные в фармакологич. отношении β-арил-β-метоксиэтиламины (**I**, арил-3,4-CH_3O-$C_6H_3 \cdot OCH_2C_6H_5$ (**а**), 3,4-$C_6H_5CH_2 \cdot OC_6H_3 \cdot OCH_3$ (**б**), 2,3-$(CH_3O)_2C_6H_3$ (**в**), 2,3-$C_6H_5CH_2O$-$C_6H_3 \cdot OCH_3$ (**г**), 2,3-$(C_6H_5CH_2O)_2C_6H_3$ (**д**)), для чего соответствующие арилальдегиды (**IIа—д**) конденсацией с CH_3NO_2 превращены в 1-нитро-2-арилэтилены (**IIIа—д**), из которых после присоединения CH_3OH в присутствии CH_3ONa получены β-арил-β-метокси-α-нитроэтаны (**IVа—д**), восстановленные Zn и CH_3COOH или $LiAlH_4$ в **I**. **IIа**, т. пл. 64,5° (из петр. эф.); **IIб**, т. пл. 63,5° (из петр. эф); **IIв**, т. пл. 51°; **IIг**, т. пл. 45°, получены с выходами >90% бензилированием или метилированием соответствующих оксиметоксибензальдегидов, синтезированный впервые **IIд**—бензилированием 2,3-диоксибензальдегида (**V**); строение **IIд**—доказано окислением $KMnO_4$ в водн. ацетоне в 2,3-дибензилоксибензойную к-ту, т. пл. 120° (из сп.-петр. эф.), и восстановлением и разбавлением CH_3COOH в 2,3-дибензилоксибензиловый спирт, т. пл. 100° (из эф.-петр. эф.). Смесь 10 *г* 3-окси-4-метоксибензальдегида в 250 *мл* $C_6H_5NO_2$ и 80 *г* $AlBr_3$ в 250 *мл* $C_6H_5NO_2$ оставляют на 24 часа при 20°, приливают 250 *мл* воды и из водн. слоя извлекают эфиром 3,4-диоксибензальдегид, выход 91—93%, т. пл. 155°. 250 *г* 2-окси-3-метоксибензальдегида в 1 *л* CH_3COOH кипятят с 0,3 *л* р-ра HBr (*d* 1,49), перегоняют в вакууме и получают **V**, выход 45%, т. пл. 105° (из бзл.). Из 69 *г* **V**, 86,4 *г* K_2CO_3, 152 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ и 0,6 *л* спирта получают **IIд**, выход 84,9%, т. пл. 91° (из сп.); оксим, т. пл. 124° (из абс. сп.); фенилгидразон, т. пл. 113, 5° (из сп.); 4-нитрофенилгидразон, т. пл. 189° (из сп.) и 150° (из бзл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 181,5 ° (из сп., диоксана или бзл.) и 155° (из CH_3COOH); семикарбазон, т. пл. 78,5° (из сп.); димедоновое производное, т. пл. 108,5° (из сп.). 60 *г* **IIа** конденсируют при сильном охлаждении с 16 *г* CH_3NO_2 в спирте в присутствии конц. водн. или метанольного р-ров 18 *г* KOH, добавляют CH_3COOH, смешивают с разб. минер. к-тами и получают (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С): **IIIа**, 93, 121—122; **IIIб**, 86, 129—130; **IIIв**, 85, 87; **IIIг** 82, 71—72; **IIIд**, 85,5, 107. К охлаждаемому р-ру **IIа—д** и CH_3NO_2 в миним. кол-ве спирта добавляют рассчитанное кол-во 40%-ного р-ра NaOH и отделяют Na-соли **IVа—д**, выход 67—93%. К 15 *г* **IIIа** в 0,3 *л* CH_3OH постепенно приливают при 0° 0,1 *л* 5,3%-ного метанольного р-ра CH_3ONa, встряхивают, нейтрализуют CH_3COOH, отгоняют р-ритель, приливают воду и получают **IVа**, выход 95,8%, т. пл. 80°; аналогично получают (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С): **IVб** 96,5, 99; **IVв**, 97, 77,5; **IV г**, 100, 56; **IVд**, 97, 54 (все **IV** кристаллизованы из CH_3OH). К охлаждаемому льдом р-ру 8 *г* **IVа**, **в** или **г** в 150 *мл* 85%-ной HCOOH постепенно добавляют 20 *г* Zn-пыли, нагревают несколько часов при 50—60°, отгоняют в вакууме р-ритель, подщелачивают и извлекают эфиром (обозначения те же): **Iа**, 29,5, 182 (из ацетона-петр. эф.); **Iв**, 77,5, 218—220 (из ацетона -сп.), **I г**, 68, 212—213 (из ацетона-сп.); к 5 *г* **Iа**, **б** или **д** постепенно добавляют эфирный р-р 2,5—3 *г* $LiAlH_4$, кипятят несколько часов и получают (обозначения те же): **Iа**, 50; **Iб**, 42, 81 (из ацетона-петр. эф.), или **I д**, 71, 198 (из ацетона-петр. эф.). Д. Витковский

11697. Синтез некоторых физиологически активных эфиров диалкиламиноуксусных кислот. Ремизов А. Л., Хромов-Борисов Н. В., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 5, 1471—1482

Для изучения изменения физиологич. действия сложных эфиров ароматич. к-т и аминоспиртов общей ф-лы $RCOOCH_2CH_2NR_2'$ (**I**) при переходе к сложным эфирам ароматич. спиртов и диалкиламиноуксусных к-т общей ф-лы $RCH_2OCOCH_2NR_2'$ (**II**) получены следующие **II**: $C_6H_5CH_2OCOCH_2N(C_2H_5)_2$ (**IIа**), $C_6H_5CH_2OCOCH_2$-NC_5H_{10} (**IIб**), $C_6H_5CH_2OCOCH_2NC_4H_8O$ (**IIв**), $C_6H_5CH_2CH_2OCOCH_2N(C_2H_5)_2$ (**IIг**), $(C_2H_5)_2CHCH_2$-$OCOCH_2N(C_2H_5)_2$ (**IIд**), $(C_6H_5)_2CHCH_2OCOCH_2$-NC_5H_{10} (**IIе**), $(C_2H_5)_2CHCH_2OCOCH_2NC_4H_8O$ (**IIж**), где NC_5H_{10} = N-пиперидил, NC_4H_8O = N-морфолил. В типичном опыте 9,25 *г* $C_6H_5CH_2OCOCH_2Cl$ (**III**), 7,5 *г* $NH(C_2H_5)_2$ и 25 *мл* C_6H_6 кипятят 3—4 часа, через ~12 час. разбавляют 20 *мл* эфира, из фильтрата перегонкой выделяют **II** (приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в ° С производных **II**): **IIа**, 80—82, 117/3, хлоргидрат (ХГ), 88—90 (разл. из сп. + эф.; гигроскопичен); пикрат, 77—78,5 (из бзл. + эф.); йодметилат (ИМ) (из **IIа** и CH_3J в ацетоне, выход 98,5%), 109—110 (из ацетона + этилацетат (АЭ)); йодэтилат (ИЭ) (из **IIа** и C_2H_5J в спирте, кипячение 3 часа, затем 40 час., ~20°), 88—89 (из АЭ), хлорэтилат (из **III** и $N(C_2H_5)_3$ в ацетоне, 5 суток, ~20°), 112—113,5 (из АЭ, гигроскопичен); **II б**, 78—80, 141—143/3, ХГ, 135—136 (из ацетона + эф.); пикрат, 137—139 (из ацетона); **IIв**, 80, 152/2, ХГ, 150—151 (из ацетона + немного сп. + + эф.), пикрат, 144—146 (из ацетона); **IIг** (р-ция в толуоле 2 часа, 70—80° и 1 час, 90—100°), 75—80, 128/2 и 135—138/4, ХГ, 63—65 (из этилацетата, очень гигроскопичен), пикрат, 107—108 (из бзл.), ИМ, 70,5—72 (из ацетона + эф.); **IIд**, ХГ, 140—141 (из ацетона + + эф.), пикролонат, 155—156 (из ацетона), ИМ, 109—110 (из АЭ), **IIе** (кипячение 5—6 час.), 85,—, (т. пл. 83—84°), ХГ·H_2O, 92—95 (из ацетона + эф. или этилацетата), ХГ, 132—133, пикролонат, 176—178 (из CH_3COOH), ИМ (CH_3J, в ацетоне + эфир, 48 час., 20°), 154—155 (из сп.); **IIж** (аналогично **IIе**),—, т. пл. 63—64° (из водн. сп.), ХГ, 161—163 (из CH_3OH + ацетон), пикрат, 159—160,5 (из ацетона + CH_3OH). Смешивают 12 *г* $C_6H_5CH_2OH$ и 11,3 *г* $ClCH_2COCl$ (**IV**), после ослабления выделения HCl нагревают 30 мин. на водяной бане, **IV** разлагают нагреванием с 1 *мл* CH_3OH, продувают сухой воздух, перегоняют, выход **III** 83—85%, т. кип. 110°/3,5 *мм*, 122—123°/7 *мм*, 126—127°/9 *мм*, 132°/12 *мм*. Аналогично из $C_6H_5CH_2$-

CH_2OH и IV получают $C_6H_5CH_2CH_2OCOCH_2Cl$, выход 85—90%, т. кип. 135°/7 *мм*; из 2,97 *г* $(C_6H_5)_2CHCH_2OH$, и 1,7 *г* IV в 5 *мл* C_6H_6 (1,5—2 часа на водяной бане) получают $(C_6H_5)_2CHCH_2OCOCH_2Cl$, выход 87—92%, т. пл. 44,5—45,5° (из сп.). $(C_6H_5)_2CHCH_2OH$ получен восстановлением 9,6 *г* $(C_6H_5)_2CHCH_2OCOCH_3$ 5,5 *г* Na в 80 *мл* *н*-C_4H_9OH, выход 50—57%, т. пл. 53—54° (из петр. эф. при быстрой кристаллизации очень конц. р-ров) и 61—62°. Все полученные II обладают местноанестетич. действием, по силе в некоторых случаях превосходящим действие соответствующих I; ганглиолитич. и общетоксич. действие II значительно слабее, чем у I. Авторы оспаривают представление о действии I не целой молекулой, а продуктами гидролиза в организме. Все т-ры плавления и кипения исправлены.

В Скородумов

11698. Пикрат бутезина (пикрат *н*-бутилового эфира *п*-аминобензойной кислоты). Поровская, Бём (Pikrynian butezyny (pikrynian *p*-aminobenzoesanu *n*-butylu). Porowska N., Boehm J.), Przem. chem., 1953, 9, № 12, 624—625 (польск.)

Синтезирован пикрат *п*-$NH_2C_6H_4COOC_4H_9$ (I, II — эфир) — лечебного средства «бутезина». 0,1 моля *п*-$NH_2C_6H_4COOH$ этерифицируют кипячением (6 час.) с 0,66 моля *н*-C_4H_9OH и 0,115 моля 92%-ной H_2SO_4, добавляют 100 *мл* воды, перегоняют с паром, регенерируя 30 *г* C_4H_9OH, остаток охлаждают до 0°, получая сульфат II, т. пл. 184—189°; последний растворяют в горячей воде и добавляют ~15 *мл* конц. NH_4OH, выход II 70—72%, т. кип. 173—174°/8 *мм*, т. пл. 58—59°. II получают также восстановлением (Fe + HCl, 90°) *п*-$NO_2C_6H_4COOC_4H_9$, выход 70—72%. Р-р 0,025 моля пикриновой к-ты и 0,05 моля II в 100 *мл* спирта кипятят 0,5 часа, охлаждают, выливают по каплям в 700 *мл* воды, получают I, выход 95%, т. пл. 110—111,5°. Т. Амбруш

11699. Синтез и свойства продуктов хлорирования метилового эфира 4-амино-2-оксибензойной кислоты. I. Стелт, Сюрмонд, Наута (Synthesis and properties of the clorination products of methyl 4-amino-2-hydroxy-benzoate. I. Stelt C. van der, Suurmond B. G., Nauta W. Th), Recueil. trav. chim., 1956, 75, № 5, 504—512 (англ.)

Ввиду того, что при хлорировании 4-амино-2-оксибензойной к-ты наблюдалось декарбоксилирование (РЖХим, 1955, 31593), COOH-группа была защищена путем этерификации и в результате хлорирования 4-NH_2-2-$HOC_6H_3COOCH_3$ (I) получен метиловый эфир 1,3,3,5,5,6 - гексахлорциклогександион - 2,4 - карбоновой-1 к-ты (II). В аналогичных условиях II может быть получен также из метиловых эфиров бензойных к-т: 2,4-диокси-(III), 2-амино-4-окси-(IV), 2,4-диамино, 3,5-дихлор-2,4-диокси-(V) и 4-амино-3,5-дихлор-2-окси-(VI). Установлено, что V и VI являются промежуточными продуктами хлорирования I; II не дает динитрофенилгидразонов. При восстановлении II с помощью $SnCl_2$ образуется V. Действие на II HClO в лед. CH_3COOH приводит к 1,1,2,3,5,5,5-гептахлор-3-карбометоксипентанон-4-карбоновой-1 к-те (VII). Разрыв кольца происходит также при действии на II $NaHCO_3$, при этом образуются $CHCl_2COOH$ и $CH_3OCOCH{=}CClCCl_2COOH$ (VIII). Р-ция VII в $NaHCO_3$ приводит к VIII и CCl_3COOH. Восстановление VII с помощью Na/Hg дает глутаконовую к-ту (IX), а с $SnCl_2$ — 5-карбометокси-6-трихлорметилпирон-2 (X). В 50 *г* I, 200 *мл* лед. CH_3COOH и 50 *мл* конц. HCl пропускают Cl_2 до прекращения выделения HCl (газа), продувают воздух, отфильтровывают II, выход 63%, т. пл. 88—90° (из эф. или лигр.). Аналогично проводят хлорирование 2,4 *г* IV в 10 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *мл* конц. HCl, выход II 42% (выделяют упариванием в вакууме). К 15 *г* $SnCl_2$ в лед. CH_3COOH при пропускании сухого HCl постепенно прибавляют 3 *г* II, на другой день разбавляют водой и получают V, выход 75%, т. пл. 162—164° (из водн. CH_3OH). В р-р 7,5 *г* III в 75 *мл* CCl_4 пропускают Cl_2, как описано выше, и получают V, выход 81%, т. пл. 163—165° (из лигр.). 4 *г* II 6 *г* $NaHCO_3$ и 60 *мл* воды встряхивают до растворения, извлекают эфиром водн. р-р, подкисляют, эфиром экстрагируют $CHCl_2COOH$, выход 80%, и VIII, выход 69%, т. кип. 134—136°/0,1 *мм*. VIII с 2 н. NaOH дает $(COOH)_2$. В 15 *г* II, 75 *мл* CH_3COOH и 450 *г* льда 4 часа пропускают Cl_2, получают VII, выход 88%, т. пл. 181—183° (из бзл. + лигр.). Р-р 12 *г* $NaHCO_3$ и 12 *г* VII в 120 *мл* воды подкисляют, эфиром экстрагируют CCl_3COOH, выход 77%, и VIII, выход 79%. К 10 *г* VII в 250 *мл* воды прибавляют при 1° 350 *г* 4%-ной Na/Hg, поддерживая кислую р-цию среды с помощью 4 н. H_2SO_4, через 2 часа прибавляют еще 350 *г* амальгамы, не добавляя H_2SO_4, еще через 2 часа подкисляют, эфиром извлекают IX, выход 69%, т. пл. 132—134° (из бзл. + CH_3OH или хлф. + + CH_3OH). В 80 *мл* лед. CH_3COOH и 40 *г* $SnCl_2$ при пропускании сухого HCl вносят 10 *г* VII, оставляют на ~12 час. при ~20°, отгоняют в вакууме CH_3COOH, прибавляют воду и получают X, выход 40%, т. пл. 99—100° (из водн. CH_3OH). Ю. Волькенштейн

11700. Исследования в ряду гидратроповой кислоты. Сообщение V. Оптически активные мета- и пара-замещенные гомогидратроповые кислоты. Нердель, Ион (Untersuchungen in der Reihe der Hydratropasäure, V. Mitteilung: Optisch aktive *m*-und *p*-substituierte Homohydratropasäuren. Nerdel Friedrich, John Ute), Chem. Ber., 1956, 89, № 8, 1945—1950 (нем.)

Конденсацией Na-производного эфира *α*-цианопропионовой к-ты с *п*- или *м*-нитробензилхлоридами, гидролизом образующихся нитрилов и декарбоксилированием дикарбоновых к-т синтезированы рацемич. *п*-нитро-(I) и *м*-нитро-(II) гомогидратроповые к-ты, превращенные обычными способами в *п*-амино-(III) и *м*-амино-(IV), *п*-ацетиламино-(V) и *м*-ацетиламино-(VI), *п*-окси-(VII) и *м*-окси-(VIII) гомогидратроповые к-ты; кристаллизацией (+)-борниламиновых солей перечисленных к-т выделены их левовращающие формы (а); I, II, Ia и IIa этерифицированы CH_2N_2 в метиловые эфиры (МЭ), превращенные действием NH_3 в амиды (А). Восстановлением *м*-нитро-*α*-метилкоричной к-ты, т. пл. 203°, получена *м*-амино-*α*-метилкоричная к-та, т. пл. 137° (из воды). IIIa и IVa превращены диазометодом в (—)-гомогидратроповую к-ту, $[\alpha]^{20}D$ — 26,7°, откуда вытекает их конфигурация. (+)-Гомогидратроповая к-та, d_4^{20} 1,062, $[\alpha]^{20}D$ + 22,9°, полученная из ее хининовой соли, т. пл. 122°, $[\alpha]^{20}D$ + 116,2°, также превращена в МЭ, т. кип. 230°/22 *мм*, d_4^{22} 1,017, $[\alpha]^{20}D$ + 30,1°, и А, т. пл. 115° (из воды). Эфирные р-ры I и небольшого избытка CH_2N_2 оставляют на 12 час., перегоняют и получают МЭ I, выход 93%, т. кип. 90°/0,002 *мм*, т. пл. 57° (из петр. эф.). 0,5 *г* МЭ I и 35 *мл* конц. р-ра NH_3 встряхивают 8 час. при 20°, р-р упаривают досуха и получают AI, т. пл. 116° (из воды). 60 *г* Iв 0,1 *л* диизопропилового эфира (IX) смешивают с 40 *г* (+)-борниламина в 50 *мл* IX и из образующейся соли, т. пл. 168—169° (из бзл.), $[\alpha]^{20}D$ — 35°, получают Ia (из петр. эф.), т. пл. 107°, $[\alpha]^{20}D$ — 32,4°; МЭ, $[\alpha]^{20}D$ — 49,1°; А, т. пл. 112—113° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ — 60,5°. Аналогично получают МЭ II, т. кип. 100°/0,05 *мм*, и AII, т. пл. 113° (из воды); из борниламиновой соли IIa, т. пл. 159—160° (из бзл.), $[\alpha]^{20}D$ + 0°, выделяют IIa, т. пл. 69—70° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}$ D — 24°; МЭ, т. кип. 85°/0,001 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ — 40,1°; А, т. пл. 135° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ — 61,6°. 6,3 *г* I гидрируют 20 мин. в 75 *мл* спирта над 0,2 *г* Pt (из PtO_2), отгоняют спирт и получают хлоргидрат (ХГ) III, т. пл. 191° (разл.;

из. разб. HCl); **III**, т. пл. 126° (из хлф.); **IIIa**, т. пл. 106—107° (из хлф.), $[\alpha]^{20}$ D — 23,4° ХГ, т. пл. 191° (разл.), $[\alpha]^{20}$ D — 46° (в воде). Ацетилированием **III** получают **V**, т. пл. 148° (из воды); **Va**, т. пл. 129° (из воды), $[\alpha]^{20}$ D — 22,4°. Аналогично получают **IV**, т. пл. 99° (из хл.-петр. эф.); **IVa**, т. пл. 94 (из хлф.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}$ D — 14,3; ХГ, т. пл. 136°, $[\alpha]^{20}$ D —42 8°; **VI**. т. пл. 137° (из воды); **VIa**, т. пл. 123° (из воды). $[\alpha]^{20}$ D — 21°. Диазотируют **III** или **IV**, р-р разбавляют вдвое, нагревают при 50° и получают **VII**, т. пл. 102° (из хлф.-петр. эф.), или **VIII**, **VIIa**, т. пл. 99° $[\alpha]^{20}$ D — 18,5°; **VIIIa**, т. пл. 98° (из хлф.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}$ D — 15,2°. $[\alpha]$ D (кроме $[\alpha]$ D ХГ) определены в спирте. Приведены значения молекулярного вращения в различных р-рителях для спектральных линий C, D, Hg, F и Hg_2. Сообщение **IV** см. РЖХим, 1955, 45853.

Д. Витковский

11701. Действие первичных и вторичных аминов на бромпроизводные эфиров α,β-этиленовых кислот. IV. Производные этилениминкарбоновой-3 кислоты и эфиров α-амино-α, β-этиленовых кислот. Мурё, Шовен, Пти (Action des amines primaires et secondaires sur les dérivés bromés des esters α,β-éthyléniques. IV. Dérivés de l'acide éthyléne imine carboxylique-3 et esters α-aminés α,β-éthyléniques. Moureu Henri, Chovin Paul, Petit Louis), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1573—1583 (франц.)

Изучалась р-ция первичных и вторичных аминов с этиловым эфиром α-бромкоричной к-ты (**I**). При обработке **I** пиперидином (**II**), морфолином (**III**), $(CH_3)_2NH$ (**IV**), $(CH_3)(C_6H_5CH_2)NH$ (**V**) и $(C_2H_5)_2NH$ (**VI**) образуются диаминопроизводные типа $C_6H_5CH(NRR')CH(NRR')COOC_2H_5$ (**VII**). С этилбензиламином и метиланилином р-цию провести не удалось. При действии на **I** $C_2H_5NH_2$ (**VIII**), $C_6H_5CH_2NH_2$ (**IX**), циклогексиламина (**X**) образуются $NRCH(C_6H_5)CHCOOC_2H_5$ (**XIa**) и $C_6H_5CH\ CHCONHR$ (**XIб**) [кольцо через NR]. Для доказательства циклич. структуры **XIa** и **XIб** их обрабатывали сухим HCl, при этом цикл разрывается с образованием $C_6H_5CH(Cl)CH(NHR\cdot HCl)COOC_2H_5$ (**XIIa**) и $C_6H_5CH(Cl)CH(NHR\cdot HCl)CONHR$ (**XIIб**). При действии C_2H_5ONa на **XIIa** получается $C_6H_5CH=C(NHC_2H_5)COOC_2H_5$ (**XIII**), легко гидролизующийся на холоду, давая $C_6H_5CH_2COCOOC_2H_5$, который может образоваться лишь при наличии в **XII** и **XIII** аминогруппы в α-положении. Анилин (**XIV**) реагирует по схеме вторичных аминов. Механизм р-ции включает образование промежуточного иона этиленаммония, который далее распадается с образованием **VII** или **XI** в зависимости от основности амина. К 1 молю **I** по каплям прибавляют р-р 3 молей вторичного амина в 20 *мл* абс. спирта при 20—30°. Смесь выдерживают при р-ции с **II** 12—15 час. (20°), с **III** 24 часа (60°), с **IV** 8 дней (15—20°), с **V** 48 час. (75°), с **VI** 8 дней (15—20°). Выход этилового эфира α,β-дипиперидино-β-фенилпропионовой к-ты 98%; *цис*-изомер, т. пл. 86° (из сп.), и *транс*-изомер, т. пл. 102°. Выход этилового эфира α, β-диморфолино-β-фенилпропионовой к-ты 99%, т. пл. 129° (из эф., сп.). Выход **VII** ($R=CH_3$, $R'=C_6H_5CH_2$) 43%, т. пл. 53—54° (из сп.). Выход **VII** ($R=R'=CH_3$) 90%, т. пл. 37—38°. Выход **VII** ($R=R'=C_2H_5$) 40%, т. кип. 120—125°, $n^{20,6}$ D 1,4960. К 20 *г* **I** прибавляют 21,8 *г* **XIV**, смесь нагревают 4 часа при 180—190°. Выход **VII** ($R=H$, $R'=C_6H_5$) 12%, т. пл. 152°. К 1 молю **I** прибавляют 2 или соответственно 3 моля первичного амина для получения **XIa** или **XIб**. В случае **VIII** берут 30%-ный р-р его в абс. спирте, **IX** и **X** применяют без р-рителя. Смесь оставляют на 24 часа при р-ции с **IX**, 1 месяц при р-ции с **VIII** и **X**. Выход **XIa** ($R=C_2H_5$) 62%, n^{13} D 1,5140; выход **XIб** ($R=C_2H_5$) 98%, т. кип. 135—145°/0,001 *мм*. Выход **XIa** ($R=C_6H_5CH_2$) 98%, т. пл. 62—63° (из водн. сп.); выход **XIб** ($R=C_6H_5CH_2$) 1,94 *г*, т. пл. 108° (из бзл.). Выход **XIa** ($R=$ *цикло*-C_6H_{11}) 99%. В р-р **XIa** в абс. эфире при 0° пропускают ток сухого HCl. Выход **XIIa** ($R=C_2H_5$) 89%; выделено 2 диастереоизомера с т. пл. 160—161° и с т. пл. 142—143° (из тетрагидрофурана (**XV**)). Выход **XIIa** ($R=C_6H_5CH_2$) 96%; выделено 2 изомера с т. пл. 160—161° и 157—158° (из **XV**). Выход **XIIa** ($R=$ *цикло*-C_6H_{11}) 86%, т. пл. 139—140° (из **XV**). В р-р **XIб** в абс. эфире при 0° пропускают ток сухого HCl. Выход **VIIб** ($R=C_2H_5$) 75%, т. пл. 220° (из сп.); выход **XIIб** ($R=C_6H_5CH_2$) 96%, т. пл. 140—141° (из бзл.-петр. эф.).

В. Райгородская

11702. Конденсации с йодметилатом диметиламинометилацетаминомалонового эфира. Изучение химизма реакций конденсации четвертичных солей аммония. Хельман, Фольц (Kondensationen mit Dimethylaminomethyl-acetamino - malonester-jod-methylat. Ein Beitrag zum Chemismus der Kondensationsreaktionen quartärer Ammoniumsalze. Hellmann Heinrich., Folz Edith), Chem. Ber., 1956, **89**, № 8, 2000—2007 (нем.)

Йодметилат диметиламинометилацетаминомалонового эфира (**I**) реагирует в водн. или спирт. среде в присутствии щел. конденсирующих средств с фталимидом-K (**II**), бензилмеркаптаном (**III**), *n*-толуолсульфоновой к-той (**IV**) или дибензоилметаном (**V**), причем образуются соответственно этиловые эфиры β-фталимидо-(**VI**), γ-бензилмеркапто-(**VII**) и γ-(*n*-толуолсульфонил)-(**VIII**)-α-ацетаминопропионовых и γ-бензоил-α-ацетаминомасляной (**IX**) к-т. Предположено, что при всех этих р-циях в результате присоединения к **I** ионов OH^-, декарбэтоксилирования и отщепления $N(CH_3)_3$ промежуточно образуется этиловый эфир ацетаминоакриловой к-ты, превращающийся после присоединения **II**—**V** в **VI**—**IX**. **VII** гидролизован 2 н. р-ром NaOH при 100° в N-ацетил-S-бензилцистеин, выход 87,2%, т. пл. 156—157°. Описаны синтезы метиловых эфиров пиперидинометил-(а), диэтиламинометил-(б) и диметиламинометил-(в) ацетамино-(**X**) и формамино-(**XI**) малоновых к-т. 0,01 моля **I** и 0,01 моля **II** в 30 *мл* абс. спирта кипятят 3 часа в токе N_2, отгоняют р-ритель, остаток извлекают C_6H_6, р-ритель отгоняют, продукт растворяют в 50 *мл* CH_3OH, хроматографируют на Al_2O_3 и получают **VI**, выход 52,2%, т. пл. 162°. 0,01 моля **I** и 0,01 моля **III** в р-ре C_2H_5ONa (из 0,23 *г* Na и 30 *мл* сп.) кипятят 2,5 часа в токе N_2, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 20 *мл* воды и извлекают бензолом **VII**, выход 74%, т. пл. 75° (из петр. эф.); аналогично из 0,01 моля **I** и 2,24 *г* **V** получают **IX**, выход 50%, т. пл. 112° (из воды); если **VII** получают в CH_3OH в результате переэтерификации, получается метиловый эфир β-бензилмеркапто-α-ацетаминопропионовой к-ты, выход 76%, т. пл. 81°. 0,01 моля **I** и 0,01 моля **IV** в смеси 27 *мл* спирта и 3 *мл* воды в присутствии 0,01 моля NaOH кипятят 2 часа, отгоняют р-ритель, приливают 15 *мл* воды, оставляют в холодильнике и отделяют **VIII**, выход 10%, т. пл. 152°. К 5 молям диметилового эфира ацетаминомалоновой к-ты (**XII**) добавляют 5 молей пиперидина и 0,5 *мл* 40%-ного формалина (**XIII**) и получают **Xa**, выход 90%, т. пл. 96—97° (из сп.). Аналогично из 0,01 моля **XII**, 0,01 моля $NH(C_2H_2)_5$ и 1 *мл* **XIII** получают **Xб**, выход 58%, т. пл. 79° (из бзл.-петр. эф.). Смесь 0,01 моля **XII**, 0,01 моля $NH(CH_3)_2\cdot HCl$ и 1 *мл* **XIII** оставляют на 2 часа при 20°, подщелачивают при —10° 20%-ным р-ром NaOH и извлекают эфиром **Xв**, выход 50%, т. пл. 92° (из петр. эф.); из 0,01 моля диметилового эфира формаминомалоновой к-ты, 0,01 моля пиперидина,

$NH(C_2H_5)_2$ или $NH(CH_3)_2 \cdot HCl$ и 1 *мл* **XIII** получают (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С): **XIа**, 88,2, 133—134 (из сп.); **XIб**, 69,3, 109—110 (из гексана); **XIв**, 47,4, 127—128 (из бзл.-гексана). Д. Витковский

11703. 3-Йод-3,3'-дийод- и 3,3'-дийод-5-бромтиронин. Геммилл, Андерсон, Бургер (3-iodo-3,3'-diiodo- and 3,3'-diiodo-5-bromothyronine. Gemmill Chalmers L., Anderson James J., Burger Alfred), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2434—2436 (англ.)

Ввиду того что производные $C_6H_5OC_6H_5$ (I), структурно похожие на тиронин (II), замещ. J в положениях 3 и 5, обладают тироксиноподобной активностью, а производные II, имеющие галоген только в положениях 3' и 5', совершенно лишены таковой, а также в связи с тем, что переход к (—)-3,3',5-трийодтиронину значительно повышает метаболич. активность, для выявления значения J в положении 5, синтезированы замещ. II: D,L-3-йод-(IIа), DL-3,3'-дийод-(IIб) и D,L-3,3'-дийод-5-бром-(IIв). При восстановлении и одновременном гидролизе α-бензамидо-3-йод-4-(3'-йод-4'-метоксифенокси)-коричной к-ты в различных условиях (красный P с HJ (к-той) или с HJ + HBr-к-тами) образуется в результате дейодирования IIа, а не **IIб**, как ожидалось. **IIб** получен йодированием IIа. Строение IIа доказано независимым синтезом, исходя из $3,4\text{-}J_2C_6H_3NO_2$ (III) и $4\text{-}CH_3OC_6H_4OH$ (IV); исходными в-вами для синтеза 3-йод-5-бромтиронина (IIг) служили $3\text{-}Br\text{-}4,5\text{-}J_2C_6H_2NO_2$ (V) и IV, для IIб и IIв—III и $3\text{-}J\text{-}4\text{-}CH_3OC_6H_3\text{-}OH$ (VI). 0,1 моля *n*-йоднитропроизводного, 0,2 моля соответствующего фенола и 0,21 моля безводн. K_2CO_3 в ~250 *мл* $CH_3COC_2H_5$ кипятят 18 час. После обработки 6%-ным NaOH, отгонки с водяным паром и перекристаллизации получают галогеннитрометоксипроизводные I (Iа) (перечисляются заместители, выход в %, т. пл. в °С, р-ритель для перекристаллизации (PP)): $2\text{-}J\text{-}4\text{-}NO_2\text{-}4'\text{-}CH_3O$, 90, 70—71, CH_3COOH или сп.; $2,3'\text{-}J_2\text{-}4\text{-}NO_2\text{-}4'\text{-}CH_3O$, 80, 139—140, ($CH_3COOH$ или $CH_3COC_2H_5$; $2\text{-}J\text{-}4\text{-}NO_2\text{-}6\text{-}Br\text{-}4'\text{-}CH_3O$, 84, 141,5-142, $CH_3COC_2H_5$. Iа восстанавливают до 4-галогенаминометоксипрозводных I (Iб) по общему методу: 0,01 моля Iа, 50 *мл* C_2H_5OH, 45 *мл* воды, 5 *мл* CH_3COOH, 4 *г* порошка Fe и 4 *г* Fe-опилок кипятят 3,5—6 час. и обрабатывают по ранее описанному методу (Block P., Powell G., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1070); хлоргидрат (ХГ) осаждают из C_6H_6 действием HCl, свободный амин выделяют добавленным NaOH. Получены ХГ Iб (перечисляются те же показатели): $2\text{-}J\text{-}4\text{-}NH_2\text{-}4\text{-}CH_3O$, 80, 202—210 (разл., водн. сп. + HCl); $2,3\text{-}J_2\text{-}4\text{-}NH_2\text{-}4'\text{-}CH_3O$, 90, 233—236 (разл. сп.); $2\text{-}J\text{-}4\text{-}NH_2\text{-}6\text{-}Br\text{-}4\text{-}CH_3O$, 90, 186—192 сп. (основание т. пл. 113,5—114°, из сп.). Взвесь 0,06 моля ХГ Iб в 300 *мл* 90%-ной CH_3COOH диазотируют 10 *мл* C_4H_9ONO при 15—18°. Через 30 мин. прибавляют CuCN (из 170 *г* KCN и 150 *г* $CuSO_4$) при <10°, размешивают при 25° 1 час, нагревают до 80°, оставляют на ~12 час., осадок экстрагируют C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3, р-р выпаривают в вакууме, добавляют эфир до 30 *мл*, охлаждают до —17° и получают галогенцианметоксизамещ. I (Iв) (перечисляются те же показатели): $2\text{-}J\text{-}4\text{-}CN\text{-}4'\text{-}CH_3O$, 36, 115—116, эф.; $2,3\text{-}J_2\text{-}4\text{-}CN\text{-}4'\text{-}CH_3O$, 60, 161—162, $CH_3COC_2H_5$; $2\text{-}J\text{-}4\text{-}CN\text{-}6\text{-}Br\text{-}4'\text{-}CH_3O$, 51, 142—143, $CH_3COC_2H_5$. Полученные Iв восстанавливают по Стефену до соответствующих галогенальдегидометоксипроизводных I (Iг) (перечисляются те же показатели): $2\text{-}J\text{-}4\text{-}CHO\text{-}4'\text{-}CH_3O$, 68, 81—83, водн. сп.; $2,3\text{-}J_2\text{-}4\text{-}CHO\text{-}4'\text{-}CH_3O$, 70, 147—149, водн. CH_3COOH; $2\text{-}J\text{-}4\text{-}CHO\text{-}6\text{-}Br\text{-}4'\text{-}CH_3O$, 70, 98—100, сп., CH_3COOH или петр. эф. Действием 5,3 моля гиппуровой к-ты на 5,2 моля Iг в 11 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии CH_3COONa (95°, 1 час), после гидролиза 200 *мл* ледяной воды получены соответствующие азлактоны (VII) (перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °С, PP): 4-[3-йод-4-(4'-метоксифенокси)-бензаль]-2-фенил-5-оксазолон, 100, 157—159, CH_3COOH; 4-[3-йод-4-(3'-йод-4'-метоксифенокси)-бензаль]-2-фенил-5-оксазолон, 70, 203—203,5, CH_3COOH; 4-[3-бром-5-йод-4-(4'-метоксифенокси)-бензаль]-2-фенил-5-оксазолон, 99, 199—200, CH_3COOH. Кипячением 6 мин. **VII** с 50 объемами 2%-ного NaOH в 50%-ном водн. спирте, после фильтрования и подкисления 17%-ной HCl выделяют замещ. α-бензамидогалогенметоксифеноксикоричные к-ты (**VIII**) (перечисляются заместители в ядре, выход в %, т. пл. в °С, PP): $3\text{-}J\text{-}4\text{-}(4'\text{-}CH_3OC_6H_4O)$ (**VIIIа**), 65, 216—218, CH_3COOH; $3\text{-}J\text{-}4\text{-}(3'\text{-}J\text{-}4'\text{-}CH_3OC_6H_3O)$ (**VIIIб**), 90, 223—224, CH_3COOH или $CH_3COC_2H_5$; $3\text{-}Br\text{-}5\text{-}J\text{-}4\text{-}(4'\text{-}CH_3OC_6H_4O)$ (**VIIIв**), 98, 246—248, CH_3COOH или $CH_3COC_2H_5 \cdot 1,5$ *г* **VIIIа**, 1,5 *г* красного P, 22,5 *мл* CH_3COOH и 0,6 *мл* HJ (к-ты) кипятят 1,5 часа, прибавляют 3,75 *мл* 48%-ной HBr и кипятят еще 3,5 часа. Остаток после выпаривания в вакууме растворяют в 40 *мл* воды, добавлением CH_3COONa до pH 5—6 осаждают **IIа**, выход 45%, т. пл. — 234—238° (из водн. ацетона). IIа получен аналогично из **VIIIб** с выходом 64%. Аналогично из **VIIIв** получен **IIг**, выход 83%, т. пл. 248—250° (переосажден NH_4OH из р-ра в разб. к-те). **IIб** получен йодированием IIа по ранее описанному методу (РЖХим, 1955, 21341), но с 1,2 моля J_2, выход 84%, т. пл. 198—199° (разл.; высушен над P_2O_5 при 115°/0,2 *мм*, 8 час.). 154,2 *мг* J_2 в 25 *мл* C_2H_5OH постепенно прибавляют к 240 *мг* IIг в 250 *мл* 28%-ного NH_3, через 2 часа упаривают в вакууме, получают **IIв** (переосаждают NH_4OH из кислого р-ра), выход 0,2 *г*, т. пл. 213—215° (из водн. CH_3OH). **V** получен диазотированием 20 *г* $2\text{-}Br\text{-}4\text{-}NO_2\text{-}6\text{-}J\text{-}C_6H_2NH_2$ в 75 *мл* конц. H_2SO_4, 22,5 *г* $NaNO_2$ и последующей р-цией с 104 *г* KJ в 75 *мл* воды, выход 90%, т. пл. 144—146° (из хлф.). **VI** получен из 2-йод-4-аминоанизола диазотированием (лед. CH_3COOH, конц. H_2SO_4, C_4H_9ONO) и разложением диазосоединения HCl (к-той), выход 45—50%, т. пл. 106—107° (из водн. сп.). Наиболее активным оказался **IIв** как в отношении возрастания потребления кислорода крысами с удаленной щитовидной железой (ВПК), так и в отношении сокращения размера щитовидной железы при зобе. **IIб** почти лишен активности ВПК и имеет слабую активность при зобе. Все т-ры плавления исправлены. В. Скородумов

11704. Противотуберкулезные вещества. XIV. Хлорирование 2-нитродифениламина. Барри, Белтон (Antitubercular substances. XIV. The chlorination of 2-nitrodiphenylamine. Barry Vincent C., Belton J. G.), Proc. Roy. Irish Acad., 1955, B57, № 10, 141—146 (англ.)

Хлорирование 2-нитродифениламина (I) избытком SO_2Cl_2 или Cl_2 в CH_3COOH (РЖХим, 1955, 34515) приводит к 2',4',4-трихлор-3-нитродифениламину (II), полученному также при хлорировании 4'-хлор-2-нитродифениламина (III) и 2',4'-дихлор-2-нитродифениламина (IV). Строение II подтверждено сравнением его с 2',4',6-трихлор-2-нитродифениламином (V), синтезированным конденсацией 2,3-дихлорнитробензола (VI) с 2,4-дихлоранилином (VII) или (с лучшим выходом) конденсацией VI с $C_6H_5NH_2$ и последующей обработкой SO_2Cl_2, получающегося 6-хлор-2-нитродифениламина (VIII). При нагревании в присутствии Fe или конц. H_2SO_4 II дает 1,3,7-трихлорфеназин (IX). Восстановлением II получают 2-амино-2',4',4-трихлор-дифениламин (X), образующий при действии HNO_2 1-(2,4-дихлорфенил)-5-хлорбензотриазол (XI), а при окислении $FeCl_3$—феназин (**XII** или **XIIб**). При хлорировании 2,4-динитродифениламина избытком SO_2Cl_2 образуется 2',4'-дихлор-2,4-динитродифениламин. Кипятят 15 мин. при ~100° 7,5 *г* I и 24 *мл* SO_2Cl_2 и отделяют II, т. пл. 186—187° (из диоксана). Аналогично

получают II с колич. выходом из III, IV или 4-хлор-2 нитродифениламина. II синтезируют также пропусканием избытка Cl_2 в р-р 2 *г* I в 25 *мл* лед. CH_3COOH, выход колич. 5,5 *г* VII, 5,4, *г* *о*-хлорнитробензола, 4 *г* безводн. CH_3COONa, 0,1 *г* Cu-порошка и 25 *мл* $C_6H_5NO_2$ кипятят 24 часа, перегоняют с водяным паром, остаток кипятят с углем и выделяют IV, выход 0,5 *г*, т. пл. 142—144°. 1 *г* II нагревают с 10 *г* Fe-опилок

XIIa, б R = R′ = Cl; XIII a, б R = Cl, R′ = H; всюду а R″ = NH, R‴ = $NHC_6H_3Cl_2$; б R″ = $NC_6H_3Cl_2$, R‴ = NH_2

и получают IX, т. пл. 234°, образующийся также при нагревании (180°) несколько мин. II с конц. H_2SO_4. Конденсация VI с $C_6H_5NH_2$ приводит к VIII, т. пл. 67—68° (из сп.). Кипятят 10 час. смесь 9,6 *г* VI, 8,1 *г* VII, 7 *г* безводн. CH_3COONa и 40 *мл* $C_6H_5NO_2$, перегоняют с водяным паром и из остатка выделяют V, выход 0,5 *г*, т. пл. 129—130° (из сп.). При нагревании с Fe-опилками в присутствии CH_3COOH II дает X, т. пл. 82—83° (из водн. CH_3OH). Суспензию 8,8 *г* сульфата X в CH_3COOH добавляют при 15° к р-ру 2,3 *г* $NaNO_2$ в 16 *мл* конц. H_2SO_4, при охлаждении добавляют 150 *мл* спирта, нагревают до 80° и отфильтровывают XI, т. пл. 150° (из сп.). К 6,5 *г* хлоргидрата X в 300 *мл* воды и 50 *мл* спирта добавляют 100 *мл* 10%-ного р-ра $FeCl_3$, осадок отфильтровывают, сушат и кипятят 10 мин. KOH в спирте, осадок хроматографируют на Al_2O_3 в C_6H_6; C_6H_6 вымывают (XIIIa или б)·1/4 C_6H_6, т. пл. 235—237°. Сообщение XIII см. РЖХим, 1957, 8165. Л. Бергельсон

11705. **Реакция натриевого производного нитромалонового альдегида с вторичными ароматическими аминами. Фриман, Паркер** (The reaction of sodium nitromalonaldehyde with secondary aromatic amins. Freeman Jeremiah P., Parker Charles O.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 5, 579—580 (англ.)

$NaO_2N{=}C(CHO)_2$ (I) с $C_6H_5NHR \cdot HCl$ образует $C_6H_5NRCH{=}CHNO_2$ (II) наряду с C_6H_5NRCHO. Строение II подтверждено неустойчивостью к щелочи (образуется $C_6H_5NHCH_3$) и сравнением ИК-и УФ-спектров II (R = CH_3) и 1-морфолил-2-нитроэтилена. 0,05 моля $C_6H_5NHCH_3$ в 17 *мл* 3 н. HCl прибавляют к р-ру 0,053 моля I в 50 *мл* воды, нагревают при ∾ 100° 30—60 мин., по охлаждении экстрагируют C_6H_6, экстракт (уголь) упаривают до 20 *мл*, прибавляют петр. эфир, охлаждают (0°), получают II (R = CH_3), выход 48%, т. пл. 93,5—94,5° (из петр. эф. + бзл.). Аналогично из $C_6H_5NHC_2H_5$ и I (по 0,04 моля) получен II (R = C_2H_5), выход 30%, т. пл. 63—65° (из эф.). Из $C_6H_5NHC_3H_7$ и $C_6H_5NHC_4H_9$ получены некристаллизующиеся продукты. Обсуждены особенности ИК-спектра II (отсутствие полосы поглощения, характерной для NO_2-группы). С. Сосин

11706. **Восстановление нитробензола в азоксибензол борогидридом натрия. Уэйлл, Пансон** (The reduction of nitrobenzene to azoxybenzene by sodium borohydride. Weill C. Edwin, Panson Gilbert S.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 7, 803 (англ.)

К 12 *г* $C_6H_5NO_2$ в 20 *мл* $(CH_3OCH_2CH_2)_2O$ в атмосфере N_2 прибавляют 2 *г* $NaBH_4$, нагревают 6 час. при 90—100°, разбавляют водой, подкисляют, из остатка после перегонки с паром гексаном извлекают азоксибензол, выход 55%, т. пл. 35°. В. Загоревский

11707. **Реакции карбамидной группы. VI. Нитрозирование замещенных тиоамидов. Хейнс, Бебенбург** (Notiz über die Nitrosierung substituierter Thioamide (Über Reaktionen an der Carbonamidgruppe VI). Heyns Kurt, Bebenburg Walter von), Chem. Ber., 1956, 89, № 5, 1303—1306 (нем.)

Изучены р-ции N-замещ. тиоамидов — тиобензанилида (I), тиоацетанилида (II) и N-*н*-бутилтиоацетамида (III) с NOCl, N_2O_3 и алкилнитритами. При нитрозировании I—III реагируют в имидтиольной форме с промежуточным образованием SNO-производных, из которых отщепляется S, NO, N_2 и получаются имидхлориды, амиды и имидсульфиды. К р-ру 5 *г* I в 40 *мл* абс. эфира в N_2 добавлено при 0° 25 *мл* 0,91 *M* эфир. р-ра NOCl, через 4 часа добавлено 200 *мл* петр. эфира, получен бензанилид (IV) и 2,2 *г* бензанилидимидхлорида, т. кип. 190°/12 *мм*, 182—184°/10 *мм*, т. пл. 35°, с анилином (V) получен N,N′-дифенилбензамидин, т. пл. хлоргидрата 266°. При р-ции выделяется NO (70—80% от введенного NOCl). К р-ру 0,038 моля I в 200 *мл* эфира добавлено 0,05 моля пиридина, затем при охлаждении 40 *мл* 1 *M* эфир. р-ра NOCl; через ∼12 час. выделено немного IV и 5,5—6 *г* *бис*-α-фенилиминобензилсульфида (VI), т. пл. 213—214°. Из охлажд. р-ра 3,1 *г* I в избытке амилнитрита (∼0°) через 2 дня получено 1,6 *г* IV и 0,7 *г* VI. Аналогично реагирует I с избытком этилнитрита. К 0,028 моля II в 50 *мл* эфира добавлено при охлаждении в токе N_2 0,028 моля NOCl, через 6 час. полученные 2 слоя отдельно вылиты в избыток V, после добавления разб. HCl, экстрагирования эфиром, добавления NaOH и экстрагирования эфиром получен N, N′-дифенилацетамидин, т. пл. 130—131° (из водн. сп.). Аналогично из III получен N-фенил N′-*н*-бутилацетамидин, т. кип. 181—184°/25 *мм*; хлоргидрат; т. пл. 95—97° (разл.). В охлажд. р-р 5 *г* III в 50 *мл* эфира пропущено 3—4 *экв* N_2O_3, выделялся NO. Через несколько часов получено 4 *г* N-нитрозо-N-*н*-бутилацетамида. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 7920. С. Иванова

11708. **Ненасыщенные сульфокислоты. VI. Фотобромирование 2-фенилэтиленсульфохлорида-1. Рондестведт, Гримсли, Вер-Нуй** (Unsaturated sulfonic acids. VI. Photobromination of 2-phenylethene-1-sulfonyl chloride. Rondestvedt Christian S., Jr., Grimsley Robert L., Ver Nooy Charles D.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 2, 206—211 (англ.)

В развитие работы (РЖХим, 1955, 23701) изучены продукты, образующиеся при фотобромировании (ФБ) *транс*-$C_6H_5CH{=}CHSO_2Cl$ (I) в различных условиях. В темноте I очень медленно реагирует с Br_2 в CCl_4. При облучении флуоресцирующим светом (ОФС) образуется $C_6H_5CHBrCHBrSO_2Cl$ (II) (превращенный р-цией с $(C_2H_5)_3N$ в $C_6H_5CH = CBrSO_2Cl$ (III) или действием NH_3 в $C_6H_5CH = CBrSO_2NH_2$), а также продукты десульфирования — $C_6H_5CHBrCHBrCl$ (IV) и $C_6H_5CHBrCHBr_2$ (V). II образуется лишь в присутствии небольших кол-в O_2. Интенсивное облучение и повышение т-ры способствуют образованию IV и V. Cl_2 не присоединяется к I на рассеянном свету, при УФ-облучении образуется $C_6H_5CHClCHCl_2$ (VI). Скорость ФБ I ограниченными кол-вами Br_2 выражается ур-нием $-d[Br_2]/dt = k[Br_2]^{3/2}$. При ФБ I в CH_3COOH образуется смесь II, IV и V, соотношение которых мало зависит от условий р-ции. Р-р 0,05 моля I и 0,051 моля Br_2 в 200 *мл* CCl_4 при доступе воздуха при ОФС обесцвечивается за 7—10 час., после удаления р-рителя и обработки остатка $(C_2H_5)_3N$ выделено перегонкой 40—50% смеси IV и V (в расчете на IV) и 18—30% III; при применении неочищ. исходных продуктов выход III 38%. В р-р 0,05 моля I в 125 *мл* CCl_4 пропускают Cl_2 до привеса в 3,6 *г*. при УФ-облучении смесь вскипает, по обесцвечивании р-ра отгоняют р-ритель, выход VI 86%, т. кип. 84—85°/1,4 *мм*. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 11751. Я. Комиссаров

11709. Эндоциклические α, β-ненасыщенные кетоны. IV. Реакция 4,4-диметил-1-кето-1,4-дигидронафталина с бромистым циклогексилмагнием. К е м п б е л л, К р о м у э л л (Endocyclic α,β-unsaturated ketones. IV. Reaction of 4,4-dimethyl-1-keto-1,4-dihydronaphthalene with cyclohexylmagnesium bromide. C a m p b e l l R i c h a r d D., C r o m w e l l N o r m a n H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5169—5171 (англ.)

Изучено взаимодействие 4,4-диметил-1-кето-1,4-дигидронафталина (I) с избытком бромистого циклогексилмагния (II), которое в отличие от р-ций I с другими Mg-органич. соединениями (Cromwell N. H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1224), привело не к соответствующему карбинолу, а к продукту его дегидратации и последующей перегруппировки — 1,2-диметил-4-циклогексилнафталину (III). Строение III доказано превращением его в известный 1,2-диметил-4-(1′-циклогексенил)-нафталин (IV) и УФ-спектрами. Аномально реагирует I и с NH_2OH, образуя вместо ожидаемого оксима продукт 1,4-присоединения — 4,4-диметил-3-оксиамино-1-оксимино-1,2,3,4-тетрагидронафталин (V) (ср. Harries C., Liebigs Ann. Chem., 1904, **330**, 200). Описан новый синтез 4,4-диметилтетралона-1 (VI) и улучшено приготовление из него I (ср. Arnold R. T. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2322). Смесь 2,7 моля 4-метил-4-фенилпентанона-2 (Hoffman A., J. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**, 2542), 4,1 моля S и 4,3 моля тиоморфолина кипятят 20 час., затем к горячему еще р-ру прибавляют 540 *мл* спирта и после охлаждения получают тиоморфолид 4-метил-4-фенилпентановой к-ты (VII), выход 62%, т. пл. 101,5—102° (из сп.). Смесь 464,8 *г* VII с 1390 *мл* 65%-ной H_2SO_4 кипятят 36 час., охлаждают, разбавляют водой до объема 1,8 *л* и 48 час. экстрагируют C_6H_6 в непрерывно действующем экстракторе. Органич. слой экстрагируют 25%-ным р-ром NaOH, щел. жидкость подкисляют, вновь 45 час. экстрагируют C_6H_6 и после перегонки получают 4-метил-4-фенилпентановую к-ту, выход 67%, т. кип. 185—190°/17 *мм*, $n^{25}D$ 1,518; анилид, т. пл. 116,5—117,5°. 151 *г* III за 25 мин. прибавляют к 125 *г* кипящего $SOCl_2$, смесь кипятят еще 30 мин. и полученный хлорангидрид III растворяют в 450 *мл* CS_2. К перемешиваемому р-ру за 2,5 часа прибавляют 210 *г* $AlCl_3$, смесь кипятят 1 час, оставляют на 12 час., затем обрабатывают, как обычно, и получают VI, выход 80%, т. кип. 145—152°/12 *мм*. К перемешиваемому р-ру 137,6 *г* VI в 900 *мл* CCl_4 за 1 час прибавляют р-р 127,4 *г* Br_2 в 300 *мл* CCl_4 и получают 2-бром-4-диметилтетралон-1 (выход 85%, т. пл. 87—88°), из которого приготовляют I по описанному методу (см. ссылку Arnold R. J. и др.), т. пл. 65°. К р-ру 18 *г* I в 150 *мл* безводн. эфира по каплям при перемешивании прибавляют р-р II (из 12 *г* Mg и 80 *г* $C_6H_{11}Br$), приготовленный, как описано ранее (Gilman H., Zoellner E. A., J. Amer. Chem Soc., 1931, **53**, 1945), оставляют на 1 час, затем выливают в р-р NH_4Cl, эфир отгоняют и получают 24,4 *г* маслообразного остатка (МО). При перегонке 7,2 *г* МО выделяют 1,7 *г* (15%) бициклогексенила (VIII) и 2,6 *г* неочищ. III (т. кип. 150—164°/1 *мм*). К р-ру 4 *г* МО в лед. CH_3COOH прибавляют 1 каплю конц. H_2SO_4, оставляют на 4 часа при ~20°, выливают в воду, экстрагируют петр. эфиром и после перегонки получают III, выход 0,45 *г*, т. кип. 190°/0,12 *мм*, т. пл. 77,5—78° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 137,5—138,5°. Р-р МО в петр. эфире встряхивают с несколькими порциями конц. H_2SO_4, пока к-та не перестанет окрашиваться, разбавляют органич. слой CH_3OH и получают III. Р-р в C_6H_6 кол-ва МО, эквивалентного 6,67 *г* I, хроматографируют в колонке, содержащей 400 *г* Al_2O_3, проявляют 1,2 *л* C_6H_6 и вымывают 1 *л* 4%-ного р-ра спирта в C_6H_6, собирая фракции по 50 *мл*, и получают VIII (выход 15%), III (выход 53%) и I (выход 30%). К р-ру 3,3 *г* III в 40 *мл* CCl_4 прибавляют 2,6 *г* N-бромсукцинимида и немного $(C_6H_5COO)_2$, смесь кипятят 1 час, фильтруют и р-ритель отгоняют. Остаток растворяют в 12 *мл* лед. CH_3COOH, содержащей 13 *г* CH_3COOK, кипятят 30 мин., выливают в воду и после перегонки получают 1,5 *г* неочищ. IV, из которого получают пикрат IV, т. пл. 112—113°. Смесь 1 *г* I, 1 *мл* C_5H_5N, 1 *г* $NH_2OH \cdot H_2SO_4$ и 10 *мл* спирта кипятят 2 часа, разбавляют водой и получают V, выход 0,6 *г*, т. пл. 168,5—170° (из сп.); ИК-спектр (в нуйоле) 3240, 3310 $см^{-1}$. Предыдущее сообщение см. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1224. В. Андреев

11710. Конденсация пентанона-3 с фураном. Б и л с, Б р а у н (The condensation of 3-pentanone with furan. B e a l s R o n a l d E., B r o w n W i l l i a m H.). J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 447—448 (англ.)

При нагревании смеси фурана (I) и пентанона-3 (II) в присутствии HCl (к-ты) (см. также РЖХим, 1956, 54437) получены: 3,3-дифурил-(2′)-пентан (III), 2,5-*бис*-(α, α-диэтилфурфурил)-фуран (IV) и 3,3-*бис*-[2′-(α,α-диэтилфурфурил)-фурил-(2′)]-пентан (V). При дальнейшей конденсации III или V с II синтезирован циклич. ангидротетрамер 3-фурил-(2′)-пентанола-3 (VI), 2,2,7,7, 12, 12, 17, 17-октаэтил-21, 22,23,24-тетраоксакватерен (VII), идентичный с продуктом дегидратации VI (см. Hale, McNally, Pater, J. Amer. Chem. Soc., 1906, 35, 72), которому было ранее ошибочно приписано строение 3-фурил-(2′)-пентена-2. К смеси 3,32 моля I, 140 *мл* 37%-ной HCl и 125 *мл* спирта прибавляют при размешивании 3,32 моля II, размешивают 113 час., отделяют органич. слой, промывают 10%-ным р-ром $NaHCO_3$ до нейтр. р-ции и высушивают над $MgSO_4$. При разгонке получают: III, выход 17%, т. кип. 76—77°/2 *мм*, т. пл. от —9 до —8°, $n^{20}D$ 1,4978, d_4^{20} 1,023, IV, выход 28%, т. кип. 162—163°/1—2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5089, d_4^{20} 1,028; V, выход 3,5%, т. кип. 212—215°/1—2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5199, d_4^{20} 1,034. Строение III доказано его превращением в диэтилмалоновую к-ту при окислении $KMnO_4$. Р-р 0,0075 моля III и 0,012 моля II в 10 *мл* абс. спирта насыщают 15 мин. сухим газообразным HCl, фильтруют и осадок промывают абс. спиртом (10 *мл* × 2); получают VI, выход 20%, т. пл. 249° (из ацетона). Аналогично VI получен из 0,00082 моля V и 0,029 моля II, выход 29%. А. Травин

11711. 5-нитрофуроилгидразин и некоторые его производные. Сообщение II. А м о р о з а, Л и п п а р и н и (La 5-nitrofuroilidrazina e alcuni suoi derivati. Nota II. A m o r o s a M i c h e l e, L i p p a r i n i L u i g i), Ann. chimica, 1956, **46**, № 5—6, 343—347 (итал.)

Изучены некоторые производные 5-нитрофуроилгидразина (I). При действии HNO_2 I дает 5-нитрофуроилазид (II), который при р-ции с избытком I превращается в N N′-*бис*-(5-нитрофуроил)-гидразин (III). При кипячении со спиртом II переходит в этиловый эфир 5-нитрофуроилкарбаминовой к-ты (IV). Попытки превратить IV в 5-нитро-2-аминофуран (V) кипячением (6 час.) в спирте с HCl (*d* 1,15) привели к в-ву (VI), хлоргидрат и пикрат (т. пл. 175° (разл.)) которого по анализу отличались от хлоргидрата и пикрата V. Кипячение II в C_6H_6 с целью получения V также при-

вело к VI. К 5,6 *г* I, 62 *мл* 2 н. HCl и 112 *мл* воды при 0° прибавляют р-р 2,42 *г* $NaNO_2$ в 12 *мл* воды и получают II, выход 92%, т. пл. 66,5—67,5° (из эф.-петр. эф.). К 1 *г* I в 20 *мл* воды при 5° добавляют 0,42 *г* $NaNO_2$, подкисляют 5 *мл* 2 н. CH_3COOH и через 6—7 час. получают III, т. пл. 234—236°. 4 *г* II кипятят 6 час. с 40 *мл* абс. спирта и получают IV, выход 70%, т. пл. 151—154° (разл., из сп.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 35885. Л. Яновская

11712. Производные бензофурана, родственные 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоте. Стефани, Говард (Benzofuran derivatives related to 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Stefanye David, Howard William h.), J. Organ Chem., 1955, **20**, № 7, 813—818 (англ.)

В связи с изучением метаболизма 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-ты в растениях получены некоторые продукты ее превращения. Перегруппировкой по Фрису в отсутствие р-рителя из 2,4-дихлорфенилхлорацетата (I) получен ω-3,5-трихлор-2-оксиацетофенон (II), который в присутствии CH_3COONa в отсутствие воздуха превращен в 5,7-дихлор-3-(2H)-бензофуранон (III), а при доступе воздуха в 3-окси-5, 5',7,7'-тетрахлор-2,3'-*бис*-бензофуран (IV). III может быть получен также с небольшим выходом из II в присутствии $AlCl_3$. Структура IV доказана его ИК-спектром (γ_{OH} 2,9 *мμ*), образованием моноацетата и легким присоединением 2 молей H_2. Попытка выделить кето-форму IV не удалась. При окислении IV H_2O_2 получен 5,5',7,7'-тетрахлор-$\Delta^{2,3'}$-*бис*-бензофуран-3(2H), 2'(3'H)-дион (V), структура которого доказана ИК-спектром (γ_{CO} 5,85 и 6,05 *мμ*). 1,05 моля хлорацетилхлорида и 1 моль 2,4-дихлорфенола нагревают 67 час. при 140—150°. К полученному теплому I прибавляют 1 моль $AlCl_3$ и нагревают 8 час. при 135—145°, охлаждают, прибавляют медленно 300 *мл* 20%-ной HCl, отфильтровывают, извлекают лигроином, получают II, выход 56%, т. пл. 136—136,8° (из бзл.+ лигр.). 12 *г* II в 75 *мл* спирта нагревают 10 мин. в токе N_2, прибавляют 7 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, нагревают 7 мин., добавляют лед, затем 2 *л* воды, отфильтровывают, промывают водой, растворяют в бензоле, фильтруют, упаривают, получают III, выход 53%, т. пл. 133—135°; оксим, т. пл. 193—194° (из водн. ацетона). К 22 *г* II в 200 *г* CS_2 прибавляют при охлаждении 20 *г* $AlCl_3$, оставляют на 4 часа при охлаждении, выливают в смесь 200 *мл* конц. HCl и 500 *г* льда, извлекают бензолом, вытяжки промывают 10%-ной $NaHCO_3$, водой, перегоняют с водяным паром. Из дистиллята извлекают бензолом 1 *г* III. К 50 *г* II в 500 *мл* спирта прибавляют 100 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, нагревают 30 мин., охлаждают, выливают в воду, получают IV, выход 90%, т. пл. 192—194° (разл. из сп.). 1 *г* IV в 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1 *г* плавленого CH_3COONa нагревают 2,5 часа, охлаждают, получают 3-ацетокси 5,5',7,7'-тетрахлор-2,3-*бис*-бензофуран, т. пл. 236—238° (разл., из бзл.). К 4,5 *г* IV в 200 *мл* CH_3COOH прибавляют 25 *мл* воды и через 15 мин. 30%-ную H_2O_2, нагревают 15 мин. на водяной бане, охлаждают, фильтруют, получают V, выход 2*г*, т. пл. 337—340° (разл.). В. Евдаков

11713. Диароилгидрохиноны. Сообщение IV. О 2,3-дибензоилгидрохиноне и 2,5-дифенил-3,4-хинофуране. Пуммерер, Марондель (Über 2,3 Dibenzoyl-hydrochinon und 2,5-Diphenyl-3.4-chinofuran. IV Mitteilung. Über Diaroylhydrochinone. Pummerer R., Marondel Günther), Chem. Ber., 1956, **89**, № 6, 1454—1464 (нем.)

Конденсацией гидрохинона (I) с бензоином (II) и последующим окислением образующейся при этом смеси бензотетрафенилдифуранов при помощи CrO_3 получена смесь 2,3-(III) и 2,5-(IV) дибензоилгидрохинонов в форме диэфиров бензойной к-ты (см. Dieschendorfer, Monatsch. Chem., 1935, **66**, 201). Действием H_2SO_4 на смесь дибензоатов синтезирован 2,5-дифенил-3,4-хинофуран (V) и изучено его превращение в диацильные производные III. Применение борного ангидрида (вместо H_2SO_4) в р-ции конденсации I и II, а также попытка предварительного разделения III и IV с помощью HCOOH не дали положительного результата. В 120 *г* охлажд. до —15° конц. H_2SO_4 вносят постепенно 12,7 *г* смеси дибензоатов III и IV, размешивают 1 час, выливают в 1 *л* воды со льдом, фильтруют и осадок обрабатывают 2 н. р-ром NaOH; получают V, выход 3,4% (на II). При р-циях V с $SnCl_4$ и с 2,4-динитрофенилгидразином получены соответственно аддукт $C_{20}H_{12}O_3 \cdot SnCl_4$, выход 67%, и в-во неустановленного строения, выход 55%, т. пл. 262° (из бзл. и толуола). К р-ру 0,1 *г* V в 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют каплями при 10—12° 0,5 *мл* конц. H_2SO_4, оставляют на 30—48 час. при ∼20°, размешивают с 200 *мл* ледяной воды и фильтруют; осадок промывают р-ром $NaHCO_3$ и водой и высушивают при 70°; получают диацетат III, выход 60%; при последовательной кристаллизации из разб. ацетона, спирта и петр. эфира образуется диморфная смесь кристаллов с т. пл. 143° и 165°. В 5 *г* расплавленного $(C_6H_5CO)_2O$ вносят 0,1 *г* V, нагревают на водяной бане до растворения, каплями прибавляют 0,2 *г* конц. H_2SO_4, нагревают еще 15 мин., по охлаждении измельчают в порошок и обрабатывают 80—100 *мл* 2 н. р-ра NaOH; получают дибензоат III, выход 54%, т. пл. 176° (из лед. CH_3COOH и CH_3OH). К р-ру 0,1 *г* III в 8 *мл* 0,5%-ного р-ра NaOH прибавляют постепенно при 60—65° и при размешивании 0,15—0,17 *г* $(CH_3)_2SO_4$, нагревают еще 30 мин. при 60—65°; получают диметиловый эфир III (VI), т. пл. 191—192° (все р-ции проводят в атмосфере N_2). Р-р VI в конц. H_2SO_4 обладает интенсивно-синей окраской и спектром поглощения, очень близкими к окраске и спектру р-ра V в H_2SO_4. Это явление не связано с каким-либо превращением IV при растворении в H_2SO_4, так как при разбавлении водой VI выпадает из р-ра в неизменном виде. Сообщение III см. Chem. Ber., 1947, 84, 583. А. Травин

11714. О синтезе иминопиронов. Годмар (Sur une synthèse des iminopyrones. Gaudemar Françoise, m-me), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 20, 2471—2473 (франц.)

Окислением $C_6H_5CH(OH)CH_2C{\equiv}CCH(OH)C_6H_5$ действием CrO_3 и CH_3COOH при 0° в ацетоне получают $C_6H_5CH(OH)CH_2C{\equiv}CCOC_6H_5$, выход 80%, т. пл. 54° (ИК-спектр 2219 *см*$^{-1}$, 2245 *см*$^{-1}$), который окисляется затем смесью CrO_3 и H_2SO_4 в ацетоне в $C_6H_5COCH{=}C{=}CHCOC_6H_5$ (I), выход 50%, т. пл. 86°, ИК-спектр 1942 *см*$^{-1}$. При взаимодействии I (на холоду, в спирт. р-ре) с $C_6H_5NH_2$ или $CH_3{-}C_6H_4NH_2$ получены соответственно $C_6H_5COCH_2C({=}NC_6H_5)CH_2COC_6H_5$ (II), т пл. 125° и $C_6H_5COCH_2C({=}NC_6H_4CH_3)CH_2COC_6H_5$ (III), т. пл. 146°., выход 80—90%. Циклизацией II и III (при нагревании свыше 150°) получены с выходом ∼ 50% фенилиминодифенилпирон, т. пл. 165°, и толилиминодифенилпирон, т. пл. 173°. При кипячении I в течение 1 часа с 30%-ной H_2SO_4 выделен дифенилпирон, выход 40%; последний получен также при продолжительном кипячении II и III с 30%-ной H_2SO_4. Л. Иванова

11715. Действие алюмогидрида лития и металлоорганических реагентов на 4-оксикумарин. Фриман, Хоторн (The action of lithium aluminum hydride and organometallic reagents on 4-hydroxycoumarin. Freeman Jeremiah P., Hawthorne M. Frederick), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3366—3369 (англ.)

Исследовано взаимодействие 4-оксикумарина (I) с различными металлоорганич. соединениями и с $LiAlH_4$ (II). Р-цией I с C_6H_5MgBr (III) получен 2,2,4-трифенилбензопиран (IV), с C_6H_5Li (V) — *о*-окси-

бензофенон (VI) и ацетофенон (VII), с II — *о*-оксипропиофенон (VIII) и *о*-оксикоричный спирт (IX). Различие в протекании р-ций авторы объясняют более жесткими условиями по сравнению с применяемыми ранее (Kohler, Erickson, 1931, **53**, 2301) и различием свойств — OMgX и —OLi. С целью нахождения возможных промежуточных продуктов р-ции I с III выяснено действие III на *о*-оксидибензоилметан и флавон, в обоих случаях получен IV. К 38 *мл* 3 *M* эфир. р-ра III в 250 *мл* C_6H_6 прибавляют р-р 0,031 моля I в 200 *мл* C_6H_6, нагревают 5 час. и получают IV, выход 22%, т. пл. 131—132° (из сп.). К р-ру V из 0,4 *г*-атом Li, 0,2 моля C_6H_5Br и 200 *мл* C_6H_6 прибавляют р-р 0,031 моля I в 200 *мл* C_6H_6, кипятят 5 час. и получают VII, выход 32%; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 243—245°, и VI, выход 28%; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 250—252°. Кипятят 6 час. смесь р-ров 0,5 моля II в 200 *мл* эфира и 0,1 моля I в 200 *мл* C_6H_6. Через 24 часа при 20° получают VIII, выход 38%; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 189—190°, и IX, выход 35%, т. пл. 106—109° (хроматографией на Al_2O_3); дибензойный эфир. т. пл. 91—93°. Т. Краснова

11716. Синтез производных 4-окси-6-хлор-8-метилкумарина. Клоза (Synthese von Derivaten des 4-Oxy-6-chlor-7-methyl-cumarins. Klosa Josef), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 5, 240—247 (нем.)

Циклизацией метилового эфира 2-ацетокси-4-метил-5-хлорбензойной к-ты (I) получен 4-окси-6-хлор-7-метилкумарин (II); конденсацией II с альдегидами и карбоновыми к-тами (в присутствии $POCl_3$) синтезированы соответственно 2 ряда производных, отвечающих общим ф-лам R—CH(R′)—R (III) и R—COR′ (IV), где R = 4-окси-6-хлор-7-метилкумаринил-3. В нагретую до 200° суспензию 30 *г* I в 200 *мл* парафинового масла вносят при 200—250° 5—7 *г* Na, нагревают 2 часа при 230°, оставляют на 12 час. при ~20°, осадок отделяют, промывают петр. эфиром, растворяют его в воде, обесцвечивают углем, подкисляют до pH 2—3 и получают II, выход 1,5 *г*, т. пл. 225° (из сп. и лед. CH_3COOH). Р-р 0,2 моля I и 0,1 моля альдегида в воде или спирте (в зависимости от растворимости альдегида) кипятят 1—3 часа и получают III (указаны R′, т. пл. в °C): H, 330—332; CH_3, 236; C_2H_5, 236—238; C_3H_7, 219—221; C_6H_5, 214—216; *п*-HOC_6H_4, 159—160; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 250—252; пиридил-3, 248—250; пиридил-4, 275—277; 6-метилпиридил-2, 263—265; хинолил-2, 273—275. Смесь 3 ч. I, 8 ч. карбоновой к-ты и 1,5—2 ч. $POCl_3$ кипятят 15—20 мин. и получают IV (указаны R′, т. пл. в °C): CH_3, 210—212; C_2H_5, 171—173; *н*-C_3H_7, 176—178; *изо*-C_3H_7, 173—175; *н*-C_4H_9, 164—166; *изо*-C_4H_9, 170—172; пиридил-3, 178—180; пиридил-4, 173—175; пиридил-2, 143—145. А. Травин

11717. Синтезы дигидрофлавонолов и флавонолов. Часть I. Образование дигидрофлавонолов из дибром-*о*-окси- или *о*-ацетоксихалконов. Маратхи (Synthesis of dihydroflavonols and flavonols. Part I. Formation of dihydroflavonols from *o*-hydroxy or *o*-acetoxy-chalkone dibromides. Marathey M.G.), J. Univ. Poona. Sci. and Technol., 1953, № 4, 73—82 (англ.)

Продолжено изучение р-ции образования дигидрофлавонолов (Ia—e) действием водно-ацетонового р-ра Na_2CO_3 на α, β-дибром-2′-окси-(II) и α,β-дибром-2′-ацетокси-(III) халконы (Sience and Culture, 1952, **17**, 344). Предполагается, что сначала под действием воды Br в β-положении III замещается на OH-группу, а затем происходит циклизация в I и замена второго атома Br на OH-группу. При циклизации II имеет место непосредственная нуклеофильная атака β-C-атома анионом кислорода с одновременной заменой атома Br в α-положении на OH-группу. Ia—г получены также действием щел. р-ра H_2O_2 на соответствующие 2′-оксихалконы (IV). Действием спирт. р-ра щелочи I превращены в соответствующие флавонолы (Va—e), полученные также непосредственно действием H_2O_2 и щелочи в спирт. р-ре на соответствующие IV. 1 *г* 4′-метил-3-метокси-4-бензилокси-III (т. пл. 119°) нагревают 3 мин. в смеси 16 *мл* ацетона и 4 *мл* воды, р-р обрабатывают 20 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3 и получают

а R=OCH_3, R′=R″=R‴=H;
б R=OCH_3, R′=R‴=H, R″=CH_3;
в R=OCH_3, R′=R‴=H, R″=COC_6H_5;
г R=$OCH_2C_6H_5$, R=OCH_3, R″=CH_3, R‴=H;
д R=$OCH_2C_6H_5$, R′=OCH_3, R″=H, R‴=CH_3;
е R=$OCH_2C_6H_5$, R′=R‴=OCH_3, R″=H

Iд выход 0,2 *г*, т. пл. 173—174° (из сп.). Аналогично получают Ia, т. пл. 170° (из сп.); Iб, т. пл. 160° (из (сп.; Iг, т. пл. 156°; Iе, т. пл. 160°; Iв, т. пл. 220° (из сп.) (побочно образуется 4′-метокси-3-бром-6-бензоилфлавонон, т. пл. 185° и 5′-бензоил-4-метокси-IV, т. пл. 132°). 1,25 *г* 4-метокси-IV суспендируют в 2,5 *мл* 6%-ной H_2O_2, добавляют 1,25 *мл* 2 н. р-ра NaOH, охлаждают 4 часа и через 24 часа отделяют Ia, выход 0,7 *г*. Аналогично получают Iб, Iв и Iг (побочно образуется Vг, т. пл. 175°). 1,8 *г* 5′-метил-3-метокси-4-бензилокси-IV (т. пл. 140°) растворяют в 60 *мл* кипящего спирта и 12,5 *мл* 6%-ной H_2O_2, добавляют 5 *мл* 2 н. р-ра NaOH и получают Vг, выход 0,8 *г*, т. пл. 175° (из CH_3COOH-сп). Аналогично получают Vб, т. пл. 192° (из CH_3COOH); Vв т. пл. 220°; Vд, т. пл. 162° (из CH_3COOH-сп.), и Ve, т. пл. 187° (из CH_3COOH-сп.). Va (т. пл. 230°) — IVe получены также действием спирт. р-ра щелочи на Ia—e. И. Леви

11718. Синтезы дигидрофлавонолов и флавонолов. Часть II. Влияние замещения на образование дигидрофлавонолов. Маратхи (Synthesis of dihydroflavonols and flavonols. Part II. Effect of substitutions on the formation of dihydroflavonols. Marathey M. G.), J. Univ. Poona. Sci. and Technol., 1953, № 4, 83—89 (англ.)

Изучалось влияние положения заместителей на способность образования дигидрофлавонолов (I) из α, β-дибром-2-ацетоксихалконов (II) (см. предыдущее сообщение). 7-метил-I (Ia) и 8-метил-4-метокси-I (Iб) получены из 4′-метил-II(IIa) и 3′-метил-4-метокси-II (IIб); Ia и Iб в щел. среде превращаются в флавонолы (IVa и IVб), синтезированные также из дибром-6-метил- (Va) и дибром-7-метил-2-анизилиденкумаранона (Vб) соответственно, а также из 4′-метил-(VIa) и 3′-метил-2′-окси-4-метоксихалкона (VIб). Установлено, что 6,4′-диметокси-II (IIв) в условиях синтеза дает 4-метокси-2-анизилиденкумаранон (VII). Строение VII доказано встречным синтезом, предложен механизм образования VII из IIв. Высказано предположение, что образование VII вместо I объясняется влиянием 6′-OCH_3-группы. 1 *г* IIa (т. пл. 125°) нагревают с 8 *мл* ацетона и 12 *мл* воды, добавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3 и получают 0,3 *г* Ia, т. пл. 150°. К 0,1 *г* Ia в 5 *мл* спирта добавляют 0,5 *мл* 10 н. NaOH, отделяют образовавшийся осадок, обрабатывают разб. HCl (1 : 1) и получают IVa, т. пл. 180° (из лед. CH_3COOH); ацетат, т. пл. 178°. К 0,25 *г* 6-метил-2-анизилиденкумаранона (т. пл. 118—120°) в 4 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 0,64 *мл* 25%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH и отделяют Va, выход 0,2 *г*, т. пл. 175—176°. К 0,2 *г* Va в 20 *мл* спирта добавляют 25 *мл* 0,1 н. NaOH, кипятят 1 час, подкисляют разб. HCl и отделяют IVa. К р-ру 1,35 *г* VIa (т. пл. 112°) в 60 *мл* горячего спирта добавляют 12,5 *мл* р-ра H_2O_2 и 5 *мл* 2 н. NaOH, через 1 час отделяют осадок, обрабатывают его разб. HCl и получают IVa, выход 0,5 *г*. Iб получен из 1 *г* IIб (т. пл. 168°), выход 0,2 *г*, т. пл. 168° (из сп.); IVб, т. пл. 204° (из лед. CH_3COOH); ацетат, т. пл. 135°. Аналогично Va, из 0,25 *г* 7-метил-2-анизилиденкумаранона (т. пл. 118—120°) получен Vб, выход 0,15 *г*, т. пл. 165°, пре-

вращенный в IVб; IVб получен также из VIб, как описано для IVa. И. Леви

11719. **Ядерное метилирование флавонов и родственных соединений. Джайн, Сешадри** (Nuclear methylation of flavones and related compounds. Jain A. C., Seshadri T. R.), Quart. Revs London, Chem. Soc., 1956, **10**, №2, 169—184 (англ.)

Обзор работ по выяснению строения природных соединений ряда хромона и флавона, имеющих С-метильную группу, и эксперим. методов введения метильной группы в ядро. Рассмотрены также возможные пути биосинтеза этих соединений. Библ. 75 назв. И. Леви

11720. **О 7-метокси-5,8-диоксифлаваноне. Шопен** (Sur la méthoxy-7 dihydroxy-5.8 flavanone. Chopin Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 6, 588-590 (франц.)

В-во, т. пл. 248° (I), образующееся при деметилировании HBr 2-окси-4,5,6-триметокси-(II) или 2-окси-3,4,6-триметоксихалконов и описанное как 7-метокси-5,6-диоксифлаванон, метилируется в 5,7,8-триметоксифлаванон, что подтверждено встречным синтезом последнего. Поскольку I получается также при восстановлении гидросульфитом 7-метокси-5,8-хинофлаванона, он может иметь строение только 7-метокси-5,8-диоксифлаванона и его образование при деметилировании II является результатом необычной изомеризации, что связано, вероятно, с большей стабильностью образующейся формы; это подтверждается устойчивостью I к к-там и щелочам. Д. Витковский

11721. **Получение тетрагидротиофена. Пиппарелли, Бальдуччи, Флорис** (La preparazione del tetraidrotiofene. Pipparelli Enzo, Balducci Agostino, Floris Telemaco), Ann. Chimica, 1956, **46**, №1-3, 112-121 (итал.)

Изучена р-ция Юрьева на примере превращения тетрагидрофурана (I) в тетрагидротиофен (II) (Юрьев Ю. К. и сотр., Ж. общ. химии, 1937, **7**, 1868; 1939, 9, 1710) при использовании в качестве катализатора геля Al_2O_3 в виде гранул 3—8 *мм* (А) и в пылевидном состоянии (50—100 меш) (Б). Оптимальные условия превращения I в II при использовании катализатора А в проточной системе: т-ра 400°, скорость испарения I 0,345 моль в 1 час, скорость введения H_2S 21 *л/час*, соотношение H_2S/ I 2,54, время контакта 19 сек., выход II 85%. Методика использована для получения II в полузаводском масштабе. Оптимальные условия превращения I в II при использовании катализатора Б в парах компонентов р-ции (флюидпроцесс): т-ра 400°, средняя скорость испарения I 1,294 моля в 1 час, скорость/объем 1,17, скорость введения H_2S 41 *л/час*, соотношение H_2S/I 1,38, время контакта 1,9 сек., выход II 88—90%. Л. Яновская

11722. **Исследование конденсированных серусодержащих гетероциклов. X. Синтез новых 5′-алкилтиофено-2′,3′-1,2-циклогептанов. Каньян, Каньян** (Contribution á l'étude des hétérocycles soufrés condensés (X). Synthèse de nouveaux alcoyl-5′ thioféno-2′,3′-1,2 cycloheptanes. Cagniant M. Paul, Cagniant Denise, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8—9, 1152—1163 (франц.)

Описанный ранее (см. РЖХим, 1954, 35837) способ циклизации хлорангидридов (Ia—e) δ-(5-алкилтиенил-2)-валериановой к-ты (IIa — e), состоящий во взаимодействии I с $SnCl_4$ в среде CS_2, применен к получению 5′-алкилтиофено-2′,3′-1,2-циклогептанонов-3 (III; а алкил-CH_3; б *н*-C_3H_7; в *трет*-C_4H_9; г *н*-C_7H_{15}; д *н*-$C_{10}H_{21}$; е *н*-$C_{11}H_{23}$), восстановленных по Кижнеру в соответствующие 5′-алкилтиофено-2′,3′-1,2-циклогептаны (IVa — e); аналогично из хлорангидрида (Va) ε-(5-этилтиенил-2)-капроновой к-ты (V) синтезирован 5′-этилтиофено-2′-3′-1,2-циклооктанон-3 (VI) с выходом ~8%. С целью сопоставления циклизацией хлорангидрида (VIIa) δ-(4-*трет*-бутилфенил-1)-валериановой к-ты (VII) в присутствии $AlCl_3$ (в присутствии $SnCl_4$ р-ция не идет) получен также 8-*трет*-бутилбензоциклогептанон-1 (VIII), восстановленный в 8-*трет*-бутилбензоциклогептан (IX). Исходные I получен конденсацией соответствующих 2-алкилтиофенов с хлорангидридом моноэтилового эфира глутаровой к-ты (см. РЖХим, 1953, 351) в этиловые эфиры γ-(5-алкилтеноил-2)-масляных к-т ((указаны алкил, выход в %, т. кип. в °С / *мм*, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФ) (из сп.): CH_3, 80, 205/14, $n^{23}D$ 1,5281, —; *н*-C_3H_7, 78, 217/16, $n^{17,6}D$ 1,5219, $d_4^{19,7}$ 1,091, 106; *трет*-C_4H_9, 77, 227—228/15, $n^{19,8}D$ 1,5185, $d_4^{21,2}$ 1,081, 173; *н*-C_7H_{15}, 78, 251/18, т. пл. 102,5° (из бзл.-петр. эф.), 96,5; *н*-$C_{10}H_{21}$, 72, 231—232/4, т. пл. 24—25°, 82—83; *н*-$C_{11}H_{23}$, 70, 238/3, т. пл. 59° (из петр. эф.), 79 гидролизованные в соответствующие к-ты ((указан алкил, т. пл. (из бзл.-петр. эф.) и т. пл. семикарбазонов (С) (из сп.) в °С): CH_3, 116,5—117, 234 (разл.); *н*-C_3H_7, 85, 205; *трет*-C_4H_9, 77, 192 (разл.); *н*-C_7H_{15}, 102, —; *н*-$C_{10}H_{21}$, 104,5, —; *н*-$C_{11}H_{23}$, 106, —), восстановленные по Вольфу-Кижнеру в II ((указано в-во, выход в %, т. кип. в °С / *мм* и т. пл. в °С (из петр. эф.)): IIa, 95, 200/17, 57,5; IIб, 90, 203/12,5, 42; IIв, 87, 208—209/14, 62,5; IIг, —, —, 48—49; IIд, 90, 227/4, 50—50,5; IIe, 60, 230/2,5, 51,5; превращенные в I (указано в-во, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. в °С соответствующих амидов (из бзл.-петр. эф.)): Ia, 152/12, $n^{19,2}D$ 1,5261, 110; Iб, 159/11, $n^{15,6}D$ 1,5190, 85; Iв, 142,5/3, $n^{20}D$ 1,5140, 88,5; Iг, д и е разлагаются при перегонке и не получены в аналитич. чистом виде. Аналогично синтезированы Va и VIIa: 2-этилтиофен и *трет*-бутилбензол конденсированы соответственно в этиловые эфиры δ-(5-этилтеноил-2)-валериановой к-ты (выход 70%, т. кип. 217—218°/13 *мм*, $n^{23}D$ 1,5200, d_4^{24} 1,087) и γ-(4-*трет*-бутилбензоил-1)-масляной к-ты (выход 60%, т. кип. 212°/13 *мм*, $n^{23,4}D$ 1,5117, d_4^{24} 1,033; ДНФ, т. пл. 137° (из сп.,) гидролизованные в соответствующие к-ты, т. пл. 92,5—93,5° (из бзл.-петр. эф.); С, т. пл. 220 и 96° (из бзл.-петр. эф.), восстановленные в V, выход 84%, т. кип. 212—213°/14 *мм*, $n^{23,4}D$ 1,5142, $d_4^{22,8}$ 1,072, и VII, выход 70%, т. кип. 212°/16 *мм*, т. пл. 67—68° (из бзл.-петр. эф.), превращенные в Va, выход 84%, т. кип. 150°/3 *мм*, $n^{19,3}D$ 1,5161, $n^{21,5}D$ 1,5155; амид, т. пл. 99° (из бзл.-петр. эф.), и VIIa, т. кип. 150°/4 *мм*, $n^{20,6}D$ 1,5159; амид, т. пл. 109° (из бзл.-петр. эф.). При циклизации хлорангидрида δ-(5-*трет*-бутил-4-метокси-2-метил-1-фенил)-масляной к-ты в C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ в результате отщепления *трет*-C_4H_9-группы образуется не 8-*трет*-бутил-7-метокси-5-метилтетралон-1 (см. Buu-Hoï, Gagniant, C. r. Acad. sci, 1942, **214**, 117), а 7-метокси-5-метилтетралон-1, т. пл. 53°, что подтверждено аналитич. данными. К MgBr-2-тиенилу (из 163 *г* 2-бромтиофена, 24 *г* Mg и 0,5 *л* эф.) постепенно добавляют при 0° 140 *г* *трет*-C_4H_9Br, оставляют на 4 часа, кипятят 8 час. и получают 2-*трет*-бутилтиофен (X), выход 45%, т. кип. 165°/748 *мм*, $n^{23}D$ 1,4971, $d_4^{24,5}$ 0,949; 5-хлормеркури-2-*трет*-бутилтиофен, т. пл. 197° (из сп.). Смесь Ia — e или Va с $SnCl_4$ в CS_2 или VIIa с $AlCl_3$ в CS_2 оставляют на 2 часа при 20° и получают (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С / *мм* и т. пл. С и ДНФ (из бзл.-сп.) в °С): IIIa, 90, 157/7, $n^{20,8}D$ 1,5749, $d_4^{22,5}$ 1,157, 198 (из сп.), 245; IIIб, 88, 175/13,5, $n^{17,6}D$ 1,5590, d_4^{17} 1,101, 167—168 (из бзл.-сп.), 173; IIIв, —, 182/15, т. пл. 60,5° (из петр. эф.); оксим, т. пл. 102—103° (из петр. эф.), 170—171 (из водн. сп.), 187; IIIг, 80, 217—218/145, $n^{17,4}D$ 1,5358, 118—118,55

(из сп.), 107; **IIIд**, 70, 198/5, $n^{17,7}D$ 1,5304, d_4^{19} 1,011, 114 (из сп.), 107 (из сп.); **IIIе**, 68, 223—225/5, $n^{17,3}D$ 1,5259, 118 (из сп.), 102 (из сп.); **VI**, 8, 190/17, —, 205 (из бзл. сп.); **VIII**, 60, 187—189/16, $n^{17,8}D$ 1,5490, 220 (из водн. сп.), —, 188 (из сп.). **IIIа — е** и **VIII** восстанавливают 60%-ным $N_2H_4 \cdot H_2O$ и получают (указано в-во, выход в % и т. кип. в °С / *мм*): **IVа**, 110/12, $n^{20,2}D$ 1,5458, $d_4^{19,8}$ 1,039; 4′-$HgCl_2$-производное, т. пл. 139,5° (из сп.); **IVб**, 92, 139/14, $n^{17,7}D$ 1,5342, d_4^{17} 1,005; **IVв**, 90, 137/13,5, $n^{19,5}D$ 1,5308, d_4^{20} 0,996; **IVг**, 75, 189—190/14, $n^{26}D$ 1,5180, $d_4^{20,2}$ 0,961; **IVд**, 60, 182/3, $n^{21}D$ 1,5193; **IVе**, 30, 192—195/3; кетазин, т. пл. 63° (из сп.); **IX**, 80, 115/4, $n^{18}D$ 1,5352, d_4^{18} 0,964. Приведены кривые УФ- и ИК-спектров **IIIа — в**, **IVб — г**, 2-метил-4-кето-4,5,6,7-тетрагидротиофена и **X**. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 58049. Д. Витковский

11723. Новые полупродукты и красители. Часть IV. Конденсация ангидрида тионафтендикарбоновой-2,3 кислоты с углеводородами и фенолами. Питерс, Уокер (New intermediates and dyes. Part IV. Condensation of thionapthen-2 : 3-dicarboxylic anhydride with hydrocarbons and phenols. Peters Arnold T., Walker Derek), J. Chem. Soc., 1956, June, 1429—1436 (англ.)

Для выяснения природы полупродуктов и красителей, получаемых из ангидрида тионафтендикарбоновой-2,3 к-ты (I) конденсацией I с аценафтеном (II), получена 3-(3-аценафтенилкарбонил)-тионафтенкарбоновая-2 к-та (III). Аналогично из ангидрида 6-хлор-4-метилтионафтендикарбоновой-2,3 к-ты (т. пл. 188—189)° и **II** получена 3-(3-аценафтенилкарбонил)-6-хлор-4-метилтионафтенкарбоновая-2 к-та (**IV**). **I** с фенолом дает аналог фенолфталеина (**V**), а с гидрохиноном (**VI**) и *n*-ClC_6H_4OH (**VIа**) — 7,10-диокси-(**VIIа**) и 7-(10)-хлор-10-(7)-окси- (**VIIб**) 6,11-дигидро-6,11-диоксобензо-(*б*)-тиофантрен. Обработкой **VIIа** CH_3NH_2 (**VIII**) и *н*-$C_4H_9NH_2$ (**IX**) получены соответствующие амины (**VIIв—г**). Для сравнения аналогично из хинизарина (**X**) и **IX** получен 1,4-ди-*н*-бутиламиноантрахинон (**XI**). Показано, что введение тиофенового кольца в молекулу красителя ослабляет красящую силу последнего. При конденсации **I** с резорцином (**XII**) получено в-во, по-видимому, являющееся 3-(2,4-диоксибензоил)-тионафтенкарбоновой-2 к-той (**XIIIа**) и аналог флуоресцеина (**XIV**). Бромирование **XIIIа** и **XIV** приводит к образованию дибромида (**XIIIб**) и аналога эозина (**XV**). Дегидратацией **XIIIа** и **XIIIб** получены соответствующие лактоны (**XVIа—д**). При раскрытии лактонового кольца **XVI** выделены соответствующие к-ты (**XIIIв—е**). Размешивают ~ 48 час. при ~ 20° р-р 1 моля **I** (т. пл. 171°), 1 моля **II** и 2,2 моля $AlCl_3$ в 50 *мл* $C_6H_5NO_2$, разлагают льдом и HCl, отгоняют $C_6H_5NO_2$ с паром, остаток экстрагируют кипящим 7%-ным р-ром Na_2CO_3 выпавшую по охлаждении Na-соль (т. пл. 320° (разл.)), кипятят с CH_3COOH и получают **III**, выход 82,3%, т. пл. 274—275° (разл.; из CH_3COOH); метиловый эфир, т. пл. 157° (из CH_3OH). Аналогично получают **IV**, выход 77%, т. пл. 289—290° (из сп.). Нагревают 2 часа при 120° смесь 1 моля **I**, 4 молей фенола и 4 молей $ZnCl_2$, через 3 часа (160°) экстрагируют спиртом, экстракт обрабатывают водой, отгоняют фенол с водяным паром и из остатка получают **V**, т. пл. 228—231°. Прибавляют смесь 10 *г* **I** с 10 *г* **VI** при 160° к расплаву 50 *г* $AlCl_3$ + + 10 *г* NaCl, через 6 час. (190°) разлагают разб. HCl, фильтруют, осадок обрабатывают кипящим $(CH_3CO)_2O$ (450 *мл*) и конц. H_2SO_4; ацетат **VIIа** (т. пл. 241—242°) нагревают с конц. H_2SO_4 при ~100° до образования светло-синего р-ра, выливают на воду и получают **VIIа**, выход 55,8%, т. пл. 257—258° (из C_5H_5N). Аналогично из **I** и 10 *г* **VIа** получают **VIIб**, выход 31%, т. пл. 260—261°; ацетат, т. пл. 249—250° (из $(CH_3CO)_2O$). Нагревают 8 час. 2 *г* **VIIа** и 2 *г* $Na_2S_2O_6$ в 12 *мл* 33%-ного спирт. р-ра **VIII** в трубке при 140—145°, продукт экстрагируют толуолом, хроматографируют на Al_2O_3 и получают **VIIв**, выход 66,2%, т. пл. 260° (из толуола).

VIIа-г XIIIа-е XIVа-д

VIIа R′=R″=OH; **б** R=Cl(OH), R″=OH(Cl); **в** R′=R″=NHCH₃; **г** R′=R″=*н*-C_4H_9NH. **XII а** R=R′=R=H; **б** R=R″=H, R=Br; **в** R=CH_3CO, R′=H, R″=CH_3; **г** R=R′=H, R″=CH_3; **д** R=CH_3CO, R′=Br, R″=CH_3; **е** R=CH_3CO, R=Br, R″=H. **XVIа** R=CH_3CO, R′=H; **б** R=R′=H; **в** R=C_6H_5CO, R′=H; **г** R=CH_3CO, R′=Br; **д** R=H, R′=Br.

Аналогично из **VIIа** и **IX** получают **VIIг**, выход 49%, т. пл. 151° (из петр. эф.), а из **X** и **IX** получают **XI**, выход 38%, т. пл. 122° (из петр. эф.). К смеси 1 моля **I** и 2 молей **XII** при 170° добавляют 0,63 моля $ZnCl_2$, через 10 мин. охлаждают до 90°, добавляют р-р 2 *мл* конц. HCl в 38 *мл* воды, кипятят 20 мин, охлаждают, фильтруют, осадок растворяют в CH_3COOH, к р-ру прибавляют по каплям горячую воду до объема суспензии 500 *мл*, фильтруют горячей и получают **XIV**, выход 20,5%, т. пл. 287—289° (разл.). Из фильтрата по охлаждении выпадает **XIIIа**, выход 28,6%, т. пл. 254—255° (из водн. CH_3COOH). К р-ру 2 *г* **XIV** в 10 *мл* абс. спирта добавляют 4 *г* Br_2 и через 1 час отделяют **XV**, выход 57,8%, т. пл. 295—297° (из абс. сп.). Аналогично из **XIIIа** и Br_2 получают **XIIIб**·CH_3COOH, т. пл. 256—257° (из CH_3COOH). Кипятят 12 час. р-р 1,5 *г* **XIIIа** и 1,5 *мл* CH_3COCl в 50 *мл* ксилола и по охлаждении отделяют **XVIа**, выход 90%, т. пл. 199—200° (из петр. эф.-бзл.). Аналогично из 1,5 *г* **XIIIа** в 100 *мл* толуола с 1,4 *г* $SOCl_2$ (24 часа) получают **XVIб**, выход 93,6%, т. пл. 289° (разл.; из CH_3COOH). Кипятят 10 час. р-р 1 *г* **XIIIа** и 1,4 *г* C_6H_5COCl в 60 *мл* толуола, добавляют равный объем петр. эфира и отделяют **XVIа**, выход 86%, т. пл. 209—210° (из толуола-петр. эф.). Аналогично из **XIIIб** и CH_3COCl получают **XVI г**, выход 93%, т. пл. 214—225°; из **XIIIб** и $SOCl_2$ (C_6H_5Cl, 6 час.)— **XVIд**, выход 75%, т. пл. 264—265° (из бзл. + петр. эф.). Кипятят 12 час. 1 *г* **XVIа** с CH_3OH и по охлаждении получают **XIIIв**, выход 0,95 *г*, т. пл. 175—176°. Аналогично из **XVIб** получают **XIIIг**, выход 96%, т. пл. 206—207° (из CH_3COOH); из 1 *г* **XVIг** — **XIIIд**, выход 1,96 *г*, т. пл. 194—195°, и из **XVIг** с водн. CH_3COOH — **XIIIе**, т. пл. 209—210°. Часть III см. J. Chem. Soc., 1952, 1368. Р. Журин

11724. *Цис-транс*-изомеризация циклических сульфонов. Берч, Дин, Уайтхед (The *cis-trans* isomerization of cyclic sulphones. Birch S. F., Dean R. A., Whitehead E. V.), Chemistry and Industry, 1956, № 19, 409—410 (англ.)

В отличие от 2,5-диметилтиациклопентан-1,1-диоксида, *цис*-(I) или *транс*-(II), форма которого при нагревании с 10%-ной спирт. щелочью превращается в равновесную смесь I (44%) и II (56%), *цис*-2-тиабицикло-[3,3,0]-октан-1,1-диоксид (III) не претерпевает в тех же условиях никаких изменений. Столь же устойчив III по отношению к HCl (к-те) (180°, 6 час.) и к этилмагнийбромиду. Синтезирован *транс*-2-тиабицикло-[3,3,0]-октан (т. кип. 87°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5288), который при окислении H_2O_2 превращен в *транс*-изомер III (IV), т. пл. 62,5—63° (испр.). При нагревании со спирт. щелочью (80°, 1 час) IV почти целиком (больше чем на 98%) превращается в III. А. Травин

11725. Рацем-1,2-дитиоландикарбоновая-3,5 кислота и некоторые родственные соединения. Шотте (Racem-1,2-dithiolane-3,5-dicarboxylic acid and some related compounds. Schotte Lennart), Arkiv kemi, 1956, **9**, № 5, 429—440 (англ.)

Получена рацем.-1,2-дитиоландикарбоновая-3,5 к-та (I) и разделена на оптич. антиподы. *мезо*-Формы I получить не удалось. 0,05 моля $CH_2(CHBrCOOH)_2$ с т. пл. 172° в 150 *мл* воды быстро нейтрализуют 0,1 моля $NaHCO_3$, при охлаждении добавляют 0,12 моля Na_2S_3, доводят до 375 *мл*, выдерживают 10 час. при 0° и 14 час. при ~20°, подкисляют разб. H_2SO_4, фильтруют, извлекают эфиром I, выход 22%, т. пл. 194—195° (из воды). I получают также при окислении рацем-$CH_2(CHSHCOOH)_2$ (II) в р-ре $NaHCO_3$ при помощи O_2 в присутствии $FeCl_3$ (индикатор), выход 77%. При обработке I бруцином в смеси воды и спирта получают кислую и нейтр. бруциновые соли I; из первой выделяют (+)-I, т. пл. 185—187° (из воды, не нагревая выше 80°), $[\alpha]^{25}D$ + 725° (*c* 0,2933; 2 н. HCl), +701° (*c* 0,2411; вода), +757° (*c* 0,3046; лед. CH_3COOH), +562 (*c* 0,4588; абс. сп.), +564° (*c* 0,2307; этилацетат), +577° (*c* 0,3061; ацетон); из второй получают (—)-I, т. пл. 185—187°, $[\alpha]^{25}D$—560° (*c* 0,3311; абс. сп.); большое уд. вращение, очевидно, вызвано наличием S—S-группировки рядом с центрами асимметрии (ср. Fredga A., Acta chem. scand., 1950, 4, 1307) и влиянием напряженного 5-членного цикла. (+)- и (—)-I частично рацемизуются при кипячении с водой и спиртом (4—5 мин.) и при фотолизе; при нагревании кристаллич. (+)-I (125°. 30 мин.) рацемизация не наблюдается. При восстановлении рацем.-I, (+)-I или (—)-I Zn-пылью в 4 н. NH_4OH получают II, (+)-II или (—)-II (выход в %, т. пл. в °C (из этилацетата) соответственно): 50, 135—136; 90, 84—86, $[\alpha]^{25}D$ + 72° (*c* 0,5462; абс. сп.); 89, 84—86, $[\alpha]^{25}D$—31° (*c* 0,6206; вода, обе COOH-группы нейтрализованы), —59 (*c* 0,4184; лед. CH_3COOH), — 73 (*c* 0,4565; абс. сп.), —75° (*c* 0,5480; хлф.), —83° (*c* 0,4789; этилацетат). К $CH_2(CHBrCOOCH_3)_2$ (III) (из 0,062 моля к-ты с т. пл. 172° или 136°) в 100 *мл* абс. CH_3OH добавляют 0,14 моля CH_3COSK в 100 *мл* абс. CH_3OH, через сутки упаривают в вакууме в атмосфере N_2, выливают в воду, извлекают эфиром, вытяжку упаривают, остаток в 40 *мл* абс. CH_3OH гидролизуют нагреванием со 100 *мл* водн. р-ра 0,2 моля KOH (4 часа, 40°, N_2), получают смесь диастереоизомеров II, выход соответственно 82 и 79%. Из рацем-II действием $C_6H_5CH_2Cl$ получают рацем.-$CH_2[CH(SCH_2C_6H_5)COOH]_2$ (IV), выход 96%, т. пл. 149,5—151° (из HCOOH). Смешивают р-р 0,016 моля III (из к-ты с т. пл. 172° или 136°) в 50 *мл* абс. CH_3OH с р-ром 0,048 моля $C_6H_5CH_2SNa$ в 30 *мл* CH_3OH, через сутки упаривают, гидролизуют (5 *г* KOH в 50 *мл* сп. и 3 *мл* воды, 60—70°, 3 часа), получают смесь диастереоизомеров IV, в которой содержание рацем.-формы повышается при перекристаллизации. Т. Амбруш

11726. *Цис*- и *транс*-циклопентано-2,3-пирролидины. Бут, Кинг, Паррик, Уайтхед (*Cis*-and *trans*-cyclopentano-2:3-pyrrolidines. Booth H., King F. E., Parrick J., Whitehead R. L. St. D.), Chemistry and Industry, 1956, № 21, 466 (англ.)

Синтезированы *цис*-(I) и *транс*-(II)-изомеры циклопентано-2,3-пирролидина. II получен описанным в литературе методом (см. Prelog, Szpilfogel, Helv. chim. acta, 1945, 28, 178). Исходным в-вом для синтеза I служит 2-оксоциклопентилуксусная к-та (III). При восстановлении оксима III со скелетным Ni при 20° и 70 *ат* получено три соединения: этиловый эфир *транс*-2-аминоциклопентилуксусной к-ты (IV, к-та), *цис*-циклопентано-2,3-пирролидон-5 (V), т. пл. 51—53°, и неидентифицированное в-во с высокой т-рой кипения. Восстановлением V при помощи $LiAlH_4$ получен I, т. кип. 161°/764 *мм*; пикрат, т. пл. 111°; пикролонат, т. пл. 204—205°; соль 3,5-динитробензойной к-ты, т. пл. 201—203°. Строение I доказано тем, что полученная при гидролизе V 2-аминоциклопентилуксусная к-та отлична от IV, *транс*-конфигурация которой подтверждается ее неспособностью к образованию V путем циклизации. А. Травин

11727. Реакции дибромалканов и *о*-(бромалкил)-α-бромтолуолов с *о*-замещенными анилинами. Синтез 1-арилпирролидинов и родственных соединений. Соммерс (The ractions of dibromoalkanes and *o*-(bromoalkyl)-α-bromotoluenes with *o*-substituted anilines. The synthesis of 1-arylpyrrolidines and related compounds. Sommers Armiger H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 11, 2439—2445 (англ.)

Исследованы р-ции дибромалканов (I), α,α′-дибром-*о*-ксилола (II), 2-(β-бромэтил)-α-бромтолуола (III), фталевого (IV) и гомофталевого (V) ангидридов с *о*- и *о,о′*-замещ. ароматич. аминами. 1,3 дибромпропан (Iа) и 1,6-дибромгексан (Iб) образуют с *о*-толуидином (VI) или анилином диамины: N,N′-ди-(*о*-толил)-(VIIа) и N,N′-дифенил-(VIIб)-1,3-пропандиамины и N,N′-ди-(*о*-толил)-(VIIIа) и N,N′-дифенил-(VIIIб)-1,6-гександиамины. При аналогичных р-циях 1,4-дибромбутана (Iв), 1,4-дибромпентана (Iг) или 2,5-дибромгексана (Iд) получаются 1-арилпирролидины (IXа — б) и (Xа — м) и лишь при взаимодействии Iг и VI, кроме Xа, образуется с выходом 1—2% 1,4-ди-(N,N′-(*о*-толил)-амино)-пентан, т. кип 160—162°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5829; дихлоргидрат, т. пл. 207—208° (из сп.-эф.). II с анилином дает 2-фенилизоиндолин (XIа), а с VI, *о*-анизидином или 2,6-диметиланилином (XII) — соответственно 2-(*о*-толил)-(XIб), 2-(2-метоксифенил)-(XIв) или 2-(2,6-диметилфенил)-(XIг) изоиндолины и, с меньшим выходом, N,N′-ди-(*о*-толил)-(XIIIа), N,N′-ди-(2-метоксифенил)-(XIIIб) или N,N′-ди-(2,6-диметилфенил)-(XIIIв) α,α′-диамино-*о*-ксилолы; XIб гидролизован нагреванием с 48%-ным р-ром HBr в 2-(оксифенил)-изоиндолин, т. пл. 118—119° (из скеллосольва); бромгидрат, т. пл. 226—229°; пикрат (П), т. пл. 154—155°; йодметилат (ИМ), 180—181° (из ацетона); III с VI или XII замыкается в 2-(*о*-толил)-(XIVа) или 2-(2,6-диметилфенил)-(XIVб)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины. При р-ции IV с XII в CH_3COOH получается 2,6-диметилфенилфталаминовая к-та (XV), а без р-рителя — 2-(2,6-диметилфенил)-фталимид (XVI), восстановленный $LiAlH_4$ в 2-(2,6-диметилфенил)-изоиндолин (XVII), причем образуется также N-(2,6-диметилфенил)-2-оксиметилбензамид (XVIII), строение которого доказано его образованием при восстановлении XV и превращением при действии $LiAlH_4$ в N-(2,6-диметилфенил)-2-оксиметилбензиламин (XIX). При взаимодействии V с XII или VI получены соответственно N-(2,6-диметилфенил)-(XX) и N-(*о*-толил)-(XXI)-2-карбоксифенилацетамиды; во втором случае образуется также 2-(*о*-толил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолиндион-1,3 (XXII). При восстановлении XX $LiAlH_4$ образуется смесь N-(2,6-диметилфенил)-2-оксиметил-β-фенилэтиламина (XXIII) и N-(2,6-диметилфенил)-2-оксиметилфенилацетамида (XXIV); последний восстановлен в спирте над Pd/C в N-(2,6-диметилфенил)-*о*-толилацетамид (XXV), синтезированный также из *о*-толилацетилхлорида (XXVI). 1 моль Iа или б и 5 молей VI или анилина нагревают 1 час при 100°, смешивают с эфиром, отделяют осадок, перегоняют и получают VIIа, выход 63%, т. кип. 151—152°/0,1 *мм*, т. пл. 40—44°, $n^{25}D$ 1,6009; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 214—216° (из абс. сп.); VIIб, выход 65%, $n^{25}D$ 1,6184; VIIIа, выход 54%, т. кип. 183—185°/0,1 *мм*, т. пл. 45—47°, или VIIIб, выход 52%, т. кип. 189°/0,1 *мм*, т. пл. 73—75°. Смесь 1 моля Iв — д с 3—5 молями амина нагревают 1—2 часа при 100° и, если образуется осадок бромгидрата I, поступают, как описано выше; в противном случае до-

бавляют избыток водн. р-ра NaOH, продукт извлекают C_6H_6, перегоняют и получают (приведены выход в %, т. кип. в °С / *мм*, $n^{25}D$ и т. пл. в °С П и ХГ): **IXа**, 75, 174/20, 1,5767, П 156—157, ХГ, 158—160, и **Xа**, 28, 116—117/16, 1,5376, П 119—120, —; **Xб**, 35, 114/11, 1,5593, П 140—142, ХГ 132—134; **Xв**, 44, 139/10, 1,5694, П 153—154, ХГ 129—130; **Xг**. 31, 110/9, 1,5328, П 154—155, ХГ 148—151; **Xд**, 33, 137—138/15, 1,5542, П 167, —; **Xе** 28, 119—121/20, 1,5169—1,5209, П 164—166, ХГ 157—173; **Xж**, 30, 136—138/20, 1,5340, П 133—135, ХГ 156—158; **Xз**, 12, 127—128/17, 1,5290, П 139—140, —. 1,8 *г* **Xв** и 25 *мл* 48%-ного р-ра HBr кипятят 17 час., р-р упаривают досуха и получают бромгидрат **Xи**, т. пл. 170—171° (из сп.), из которого выделяют **Xи**, выход 95%, т. пл. 108—109°; ИМ, т. пл. 131—132° (из ацетона); **Xи** нагревают с диметилкарбамилхлоридом в пиридине, отгоняют пиридин, приливают р-р NaOH, продукт перегоняют и получают **Xк**, выход 57, т. кип. 131°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5637; ХГ, т. пл. 150—152°; П, т. пл. 113—114° и 146—147° (из сп.-эф.); ИМ, т. пл. 142—143°. **IXа** и **Xд** и **ж** гидролизуют аналогично **Xв** и получают **IXб**, выход 92%, т. пл. 133—134°; ИМ, т. пл. 142° (из ацетона); ХГ, т. пл. 137—138°; **Xл**, выход 79%, т. кип. 67—68°/0.1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5418; П, т. пл. 148—151°, и **Xм**, выход 40%, т. кип. 57°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5271; П, т. пл. 158—163°; ХГ, т. пл. 235—247°. Смешивают 0,1 моля анилина и 0,029 моля **II**, нагревают с 70 *мл* C_6H_6 и из р-ра получают **XIа**, выход 62%, т. пл. 172—173°. Смесь 1 моля **II** и 3,5 моля **VI** нагревают 0,5 часа при 100°, обрабатывают р-ром NaOH и получают **XIб**, выход 43%, т. кип. 117—120°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,6200; ХГ, т. пл. 151—152°; П, т. пл. 145—146°; ИМ, т. пл. 176—178°; из остатка от перегонки **XIб** выделяют **XIIIа**, выход 5%, т. пл. 145°; при проведении р-ции в $CHCl_3$ получают **XIб** с выходом 77% и **XIIIа** с выходом 6%. 0,1 моля *о*-анизидина и 0,025 моля **II** в 0,1 *л* спирта кипятят 0,5 часа, отгоняют 50 *мл* спирта, смешивают с 0,2 *л* воды и извлекают эфиром **XIв**, выход 54%, т. кип. 134—137°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,6247; ХГ, т. пл. 180—183° (из эф.); П, т. пл. 131°; ИМ, т. пл. 150—152° (из ацетона), и **XIIIб**, выход 23%, т. пл. 105—106°. 0,2 моля **XII** и 0,05 моля **II** нагревают 1 час при 100°, приливают 125 *мл* C_6H_6, нагревают 0.5 часа и получают **XIг**, выход 33%, т. пл. 58—59°; ХГ, т. пл. 168—174°; ИМ, т. пл. 211—212° (из ацетона), и **XIIIв**, $n^{25}D$ 1,6022, 2HBr·0,5 H_2O-соль, т. пл. 172—173°; HCl·0,5 H_2O-соль, т. пл. 189° (из эф.); дипикрат, т. пл. 175° (из сп.). Аналогично из 0,15 моля **VI** или **XII** и 0,03 моля **III** получают **XIVа**, выход 79%, т. кип. 133—135°/0.25 *мм*, $n^{25}D$ 1,6016; П, т. пл. 108° (из сп.), или **XIVб**, выход 52%, т. кип. 120—125°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5915. К 0,15 моля **IV** и 190 *мл* CH_3COOH добавляют при 25° 0,1 моля **XII** и получают **XV**, выход 89%, т. пл. 188—189° (из сп.). Нагревают 2 часа при 180° **IV** и **XII** и получают **XVI**, т. пл. 204°. К р-ру 0,08 моля $LiAlH_4$ в 0,5 *л* эфира добавляют в атмосфере N_2 0,04 моля **XVI**, через 4 часа приливают 12 *мл* воды и 3 *мл* 15%-ного р-ра KOH, р-р упаривают досуха, остаток растирают с пентаном и отделяют **XVIII**, выход 23%, т. пл. 145° (из бал.), который нагревают с фенилизоцианатом и получают N-(2,6-диметилфенил)-2-(фенилкарбамилоксиметил)-бензамид, т. пл. 196—198° (из сп.), р-р перегоняют и получают **XVII**, выход 50%, т. кип. 104—110°/0,1 *мм*, т. пл. 56—58°.

IX $R = R^1 = R^2 = R^3 = H$; **а** $R^4 = CH_3O$, **б** $R^4 = OH$; **X** $R^4 = H$; **а** $R = R^3 = CH_3$, $R' = R^2 = H$, **б** $R = CH_3$, $R' = R^2 = R^3 = H$; **в** $R = CH_3O$, $R' = R^2 = R^3 = H$; **г** $R = R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = H$; **д** $R = CH_3O$, $R^2 = CH_3$, $R^1 = R^3 = H$; **е** $R = R^2 = R^3 = CH_3$, $R^1 = H$; **ж** $R = CH_3O$, $R' = H$, $R^2 = R^3 = CH_3$; **з** $R = R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$; **и** $R = OH$, $R^1 = R^2 = R^3 = H$; **к** $R = (CH_3)_2NCOO$, $R' = R^2 = R^3 = H$; **л** $R = OH$, $R^2 = CH_3$, $R^1 = R^3 = H$; **м** $R = OH$, $R' = H$, $R^2 = R^3 = CH_3$

Аналогично восстанавливают 0,04 моля **XV** и получают **XVIII**, выход 75%, и **XIX**, выход 12%, т. пл. 101—102° (из 70%-ного сп.); ХГ, т. пл. 209—210°; П, т. пл. 160—161° (из воды). 0,01 моля **XVIII** восстанавливают 1,5 часа 0,02 моля $LiAlH_4$ в 0,3 *л* эфира и получают **XIX**, выход 13%. 0,05 моля **V** и 0,05 моля **VI** нагревают 0,5 часа при 183°, продукт растирают с скеллосольвом, из р-ра выделяют **XXII**, выход 1 *г*, т. пл. 103—106°, а нерастворимый остаток смешивают с 75 *мл* горячего C_6H_6 и получают **XXI**, выход 0,3 *г*, т. пл. 183—184°. Аналогично при 150° получают **XX**, выход 57%, т. пл. 235—237°. 0,02 моля **XX** восстанавливают 0,04 моля $LiAlH_4$ в 0,5 *л* эфира и получают **XXIV**, выход 37%, т. пл. 150—151° (из сп.), остаток от эфирного р-ра растворяют в разб. HCl, подщелачивают р-ром NaOH и извлекают C_6H_6 **XXIII**, выход 16%, т. кип. 150—153°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5870; ХГ, т. пл. 185—186°. 1,3 *г* **XII**, 1,1 *г* $N(C_2H_5)_3$, 40 *мл* C_6H_6 и 1,7 *г* **XXVI** нагревают 0.5 часа при 100° и получают **XXV**, выход 2 *г*, т. пл. 192° (из сп.).

Д. Витковский

11728. О синтезе производных Δ′-пирролина. Часть II. **Гхош, Датта** (On the synthesis of Δ′-pyrroline derivatives. Part II. Ghosh T. N., Dutta Saktipada), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 4, 296—298 (англ.)

Описанный ранее метод синтеза производных Δ′-пирролина, основанный на взаимодействии α-ацетамидокетонов с этиловым эфиром циануксусной к-ты (**I**) или ее амидом в присутствии NH_3 (см. часть I, РЖХим, 1956, 58050,), применен для получения новых соединений того же ряда. Смесь 10 *г* DL-метионина, 42 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (**II**) и 20 *мл* пиридина (**III**) нагревают 6 час. на водяной бане, отгоняют летучие в-ва с водяным паром, извлекают эфиром, вытяжку промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой и высушивают; после отгонки эфира получают (γ-метилмеркапто-α-ацетамидо)-пропилметилкетон (**IV**) в виде неперегоняющейся жидкости, выход 6,5 *г*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 189,9° (из сп.). Аналогично (экстракция этилацетатом) из 12 *г* DL-триптофана и 45 *мл* **II** в присутствии 30 *мл* **III** получено 11,5 *г* [α-ацетамидо-β-индолил-(3)]-этилметилкетона (**V**); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 265—266° (разл., из сп.). К 50 *мл* абс. спирта, насыщ. при 0° сухим NH_3, прибавляют 10 *г* (α-ацетамидо-β-*о*-хлорфенил)-этилметилкетона и 10 *г* **I**, оставляют в хорошо закрытом сосуде на 96 час. в рефрижераторе, отгоняют спирт, остаток растворяют в разб. HCl и осаждают разб. р-ром NaOH; получают 2,4-диметил-3-циан-3-карбаминоил-4-амино-5-*о*-хлорбензил-Δ′-пирролин (**VI**), выход 6 *г*, т. пл. 209—210° (из сп.); пикрат, т. пл. 198—200° (разл., из сп.); 4-N-ацетил-**VI**, т, тл. 271—272° (из смеси сп.-лед. CH_3COOH); 4-N-аллилтиокарбаминоил-**VI**, т. пл. 183—184° (из сп.). Аналогично из **IV** и **I** получен 2,4-диметил-3-циан-4-карбаминоил-4-амино 5-(β-метилмеркапто)-этил-Δ′-пирролин (**VII**), т. пл. 162° (из сп.); пикрат, т. пл. 167—168° (из сп.); 4-N-ацетил-**VII**, т. пл. 220° (из смеси сп.-CH_3COOH). При конденсации **I** с **V** получено неидентифицированное жидкое в-во, не дающее пикрата или ацетильного производного.

А. Травин

11729. Новое расщепление эхинулина. **Давид, Монье** (Une nouvelle dégradation de l'échinuline. David Serge, Monnier Jacqueline, m-me), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 6, 597—599 (франц.)

Способ раскрытия азотсодержащего цикла 2-алкилиндолов действием надкислот проверен на примерах 2-*трет*-бутил-(**I**) и 2-(1,1-диметилпропил)-(**II**)-индолов и применен к исследованию эхинулина (**III**). **I** и **II**, т. кип. 120—125°/0,1 *мм*; пикрат, т. пл. 97°, в хлороформных р-рах при 0°, в присутствии избытка надбензойной к-ты (**IV**), поглощают в течение 15 мин. 2,6 *г-атом* O; нейтр. продукт окисления **I** после гидролиза 50%-ным р-ром H_2SO_4 перегоняют с паром и полу-

ченную с 34%-ным выходом триметилуксусную к-ту охарактеризовывают в виде *n*-фенилфенацилового эфира, т. пл. 112°. В аналогичных условиях из гексагидроэхинулина, полученного гидрированием III в спирте над скелетным Ni, и избытка надфталевой к-ты, после поглощения 2*г-атом* O, получена 2,2-диметилмасляная к-та, выход 20%, *n*-фенилфенациловый эфир, т. пл. 86,5°; в части полученного р-ра, после восстановления над скелетным Ni, гидролиза продукта р-ром HBr и хроматографирования на бумаге, показано наличие аланина и в-ва, реагирующего с нингидрином. III в тех же условиях поглощает в течение 1 часа 3 *г-атома* O, что указывает на возможность образования эпоксидной группировки. Д. Витковский

11730. Окисление 5,6-диоксииндолов и строение меланина. Брус (The oxidation of 5,6-dihydroxyindoles and the structure of melanin. Bruce J. M.), J. Appl. Chem., 1954, 4, № 9, 469—473 (англ.)

На основании литературного материала, связанного с попытками окисления 1-, 2-, 3-, 4-, 7-метил и 2,3-диметил-5,6-диоксииндолов в меланиноподобные полимеры предложен механизм превращения 5,6-диоксииндола (I) в меланин (II). Окислительная самоконденсация I за счет присоединения через положение 4 или 7 получающегося индол-5,6-хинона к положению 3 I приводит к смеси изомерных 5,6-диокси-(3,4′- и 3,7′)-дииндолил-5′,6′-хинонов, из которой при окислении хиноидного кольца образуется соответствующая смесь дикарбоновых к-т (IIIа и IIIб) либо смесь α-кетокислот (IVа и IVб). Циклизация III или IV за счет положения 2 индола и декарбоксилирование приводит к смеси изомерных 2,3-диокси-6-оксо-8,9-(2′,3′- и 3′,2′-пирроло)-циклогептиндолов, окисляющихся в ортохиноны (Vа и Vб) с последующей сополимеризацией Vа и Vб в полимер, показывающий свойства II. Р. Глушков

11731. Гидролиз сульфокислот карбазола. Бородкин В. Ф., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 194—195

Изучена скорость гидролиза 1,6-ди-(I), 2,7-ди-(II), 3,6-ди-(III), 1,3,6-три-(IV) и 1,3,6,8-тетра-(V) сульфокислот карбазола. После нагревания III, IV и V с 5- и 10%-ной HCl (в запаянной трубке) 4 часа при 120—160° по ранее описанной методике (Ж. прикл. химии, 1948, 21, 1032) и I, II, III с конц. HCl при 100° в течение 100 час. в реакционной смеси определяли кол-во карбазола и свободной H_2SO_4. Найдено, что гидролиз имеет ступенчатый характер и устойчивость сульфокислот возрастает с увеличением числа сульфогрупп (III<IV<V); изомерные дисульфокислоты по устойчивости к гидролизу располагаются в следующий ряд: I<III<II. А. Кизилова

11732. Дальнейшие опыты, относящиеся к конденсации замещенных индолов с гександионом-2,5. Коккерилл, Робинсон, Сакстон (Further experiments relating to the condensation of substituted indoles with hexane-2 : 5-dione. Cockerill D. A., Robinson Robert, Saxton J. E.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4369—4373 (англ.)

Конденсация 1,3-диметилиндола (I) с гександионом-2,5 (II) (см. РЖХим, 1955, 5615) приводит к соединению $C_{16}H_{21}O_2N$, имеющему, вероятно, строение 1,2,3,3а,4,8б - гексагидро - 1,4,8б - триметил - 1-окси-3-ацетилциклопент-(3а,8б-в)-индола, которое при действии конц. HCl при 100° превращается в соединение $C_{16}H_{17}N$, имеющее, вероятно, строение (III), а не 1,4,4-дигидро-4,4,9-триметил-1-метиленкарбазола (IV) (при озонолизе его не выделено CH_2O). Образование III, возможно, протекает с промежуточным образованием хлорметилата 1,2 - диметил - 3 - (1′ - метил - 4′-кетопентилиден)-индола (миграция ангулярной CH_3-группы). Попытки осуществить синтез III и IV по схемам, которые с несомненностью указывали бы на строение в-ва, не привели к желаемому результату. Конденсацией индола с ацетоном и $CHCl_3$ в присутствии щелочи (см. РЖХим, 1956, 16072) получают α-(индолил-3)-изомасляную к-ту (V). Этиловый эфир V метилируют (см. РЖХим, 1955, 26199), получают этиловый эфир α-(1 - метилиндолил - 3) - изомасляной к-ты (VI, VII, к-та). VI омыляют спиртовым NaOH, получают VII, т. пл. 181° (из сп.). 4,8 *г* VI восстанавливают $LiAlH_4$, получают 3,4 *г* 2-(1-метилиндолил-3)-2-метилпропанола-1 (VIII), т. пл. 86—87° (из бзн.); пикрат, т. пл. 106—108° (из бзн.). 2 *г* VIII, 4 *г* *n*-бензохинона, 5 *г* Al(O-*трет*-C_4H_9)$_3$ и 50 *мл* C_6H_6 кипятят 1 час, охлаждают, фильтруют, осадок промывают эфиром, соединенный р-р промывают разб. H_2SO_4, р-ром NaOH, по удалении большей части хинона обрабатывают обычным образом, получают 1,3 *г* α-(1-метил-3-индолил)-изомасляного альдегида (IX), т. пл. 69—70° (из бзн.); семикарбазон, т. пл. 208—209° (из сп.). 3,7 *г* IX, 8 *мл* $BrCH_2COOC_2H_5$ (X), 1,5 *г* Zn-пыли, 0,1 *г* $HgCl_2$ и 50 *мл* C_6H_6, кипятят 5 час., охлаждают, добавляют воду и CH_3COOH, экстрагируют эфиром, промывают водн. NH_3 и сушат. Остаток после отгонки растворяют в 25 *мл* HCOOH, нагревают 5 час. при ~100°, р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в эфире, промывают р-ром $NaHCO_3$, сушат и упаривают. Бензольный р-р остатка очищают хроматографированием на Al_2O_3. Получают 1,5 *г* β-метил-γ-(1-метилиндолил-3)-γ-валеролактона (XI), т. пл. 147° (из бзл.). 1 *г* XI, 10 *мл* спирта и 5 *мл* 20%-ного NaOH кипятят 3 часа, получают Na-соль γ-окси-β-метил-γ-(1-метилиндолил-3)-валериановой к-ты (XII, к-та). т. пл. 228—230° (из ацетона-бзл.; высушена при 100°; гемигидрат). Метиловый эфир XII (XIII), т. пл. 73—75° (из бзн.). XIII при кипячении в ксилоле, содержащем J_2, и (частично) при перегонке в вакууме превращается в XI. XII превращается в XI уже при перекристаллизации из ацетона-C_6H_6. В р-р 2,5 *г* II и 5 *г* 1,2-диметилиндола (XIV) в 20 *мл* спирта при 0° пропускают HCl-газ. Получают 2,5-ди- (1,2-диметилиндолил-3)-гексадиен-2,4 (XV), выход 23%, т. пл. 242° (из пиридина). XV выделен также в другой форме, т. пл. 270° (возможно, геометрич. изомер). 7 *г* XV и 80 *мл* конц. HCl нагревают 1 час при ~100° , получают 3,9 *г* XIV, т. пл. 55°, пикрат, т. пл. 121° (из бзл.). 6 *г* X V, 40 *мл* конц. HCl и 15 *г* Sn кипятят 3 часа; получают 4,2 *г* 2,3-дигидро-1,2-диметилиндола (XVI), т. кип. 101—102°/17 *мм*, 103—104°/18 *мм*; $n^{23}D$ 1,5394; пикрат, т. пл. 131—133° (из сп.). 4 *г* XIV, 50 *мл* спирта, 50 *мл* конц. HCl и 15 *г* Sn кипятят 7 час.; получают 3,5 *г* XVI. 1,8 *г* XV в 100 *мл* диоксана гидрируют 7 час. над скелетным Ni при 130° и 100 *ат*; получают 1,5 *г* 2,5-ди-(1,2-диметилиндолил-3)-гексана, т. пл. 157—160° (из сп.); дипикрат, т. пл. 191—192° (из сп.). Смесь 2 *г* XIV, 4 *г* 2,5-диметокситетрагидрофурана, 5 *мл* спирта и 0,5 *мл* воды обрабатывают HCl-газом; получают 1,4-ди-(1,2-диметилиндолил-3)-бутадиен-1,3 (XVII), выход 21%, т. пл. 292—294° (из пиридина). 1,4 *г* XVII в 100 *мл* диоксана гидрируют 8 час. над скелетным Ni при 150° и 100 *ат*; получают 1,0 *г* 1,4-ди-(1,2-диметилиндолил-3)-бутана, т. пл. 174—176° (из бзл.). Р-р 2,7 *г* I в 10 *мл* спирта и 2 *мл* воды насыщают HCl, прибавляют 3 *г* окиси мезитила, через 2 часа прибавляют воду, р-р извлекают эфиром и после обычной обработки получают 2,5 *г* 1,2,3,4,10,11-гексагидро-4,4,9,11-тетраметил-2-оксокарбазола, т. пл. 96—97° (из водн. сп.). Смесь 5 *г* XIV, 1,8 *г* янтарного ангидрида и 2,5 *г* $ZnCl_2$

нагревают 2 часа при ~ 100°, прибавляют 60 *мл* воды, кипятят 5 мин., получают сукциноил-*бис*-(1,2-диметилиндол) (**XVIII**), выход 31%, т. пл. 215 -224° (разл., из 2-метоксиэтанола). Строение **XVIII** не установлено. Приведены некоторые $\lambda_{макс}$, УФ- и ИК-спектров синтезированных в-в. Уточнена т-ра плавления 3-ацетил-1,2-диметилиндола 110° (из бзл., высушен при 80°/15 *мм*). Показано, что **XV** не взаимодействует с малеиновым ангидридом (см. также Weizmann и др., J. Chem. Soc., 1939, 391; Dilthey и др., Ber., 1933, 66, 1627). А. Гуревич

11733. Канцерогенные азотсодержащие соединения. Часть XVIII. Синтез некоторых полициклических карбазолов. Бы у-Х о й, Ж а к к и н ь о н (Carcinogenic nitrogen compounds. Part XVIII. The synthesis of some polycyclic carbazoles. B u u-H o i Ng. Ph., J a c q u i g n o n P i e r r e), J. Chem. Soc., 1956, June, 1515—1518 (англ.)

Циклизацией по Фишеру фенилгидразонов (ФГ) соответствующих многоядерных кетонов и последующим дегидрированием синтезированы потенциально-канциногенные полициклич. карбазолы. Так, из 1,2, 3,4,5,6,7,8-октагидро-1-кетоантрацена (**I**), после дегидрирования образующегося 3,4,5′,6′,7′,8′-гексагидронафто-(2′,3′-1,2)-карбазола (**II**) избытком хлоранила (**III**) получен нафто-(2′,3′-1,2)-карбазол (**IV**) (при применении для дегидрирования 1 моля **III** образуется 5′, 6′, 7′, 8′-тетрагидропроизводное **III** (**V**)); из *n*-толилгидразона (*n*-ТГ)**I** — 3,4,5′,6′,7′,8′-гексагидро-6-метилнафто-(2′,3′-1,2)-карбазол, т. пл. 242° (из циклогексана (**VI**)), дегидрированный в 6-метилнафто-(2′,3′-1,2)-карбазол, т. пл.> 340° (из **VI**). Аналогично из ФГ и *n*-ТГ 1,2,3,4-тетрагидро-1-кетодибензотиофена синтезированы тионафтено- и 6-метилтионафтено-(2′,3′-1,2)-карбазолы, т. пл. > 340° (из бзл.); из ФГ и N-метилфенилгидразона (N-метил-ФГ) 1,2,3,4-тетрагидро-1-кетофенантрена — 3,4-дигидронафто- (т. пл.) 281° (из бзл.-сп.)) и 3,4-дигидро-9-метилнафто-(т. пл. 198° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 192—193° (из сп.), комплексное соединение с тетрахлорфталевым ангидридом (КС), т. пл. 183—184° (из CH_3COOH))-(2′,1′-1,2)-карбазолы, дегидрированные в нафто-(т. пл.>340° (из сп.)) и 9-метилнафто-(т. пл. 268° (из **VI**))-(2′,1′-1,2)-карбазолы; из N-метил-ФГ α-тетралона—3,4- дигидро-9-метил-1,2-бензокарбазол, т. пл. 134° (из сп.); КС, т. пл. 121—122° (из CH_3COOH), дегидрированный в 9-метил-1,2-бензокарбазол, т. пл. 169° (из **VI**); из ФГ 4-кето- и 7-метил-4-кето-1,2,3,4-тетрагидрофенантренов — 3,4-дигидронафто-(т. пл. 118° (из петр. эф.)) и 3,4-дигидро-6′-метилнафто- (т. пл. 133° (из петр. эф.))-(1′,2′-1,2)-карбазолы, очищ. через их пикраты, т. пл. 176° (из CH_3OH) и 187° (из CH_3OH). Этим же путем из ФГ и N-метил-ФГ насыщ. кетона фриделина (см. РЖХим, 1956, 47074) получены индоло-(т. пл. 309—310° (из бзл.-сп.)) и 1-метилиндоло-(т. пл. 217 — 218 (из сп.))-(3′,2′-20,21)-фриделены. Кроме того кипячением 12 час. 0,8 *г* изатина, 1 *г* 1,2,3,4-тетрагидро-7-метил-4-кетофенантрена, р-ра 0,8 *г* KOH в 1 *мл* воды и 10 *мл* спирта, разбавлением продукта водой и подкислением водн. слоя CH_3COOH синтезирована 3,4-дигидро-6′-метилнафто- (1′,2′-1,2) -акридинкарбоновая-5 к-та, выход 1,1 *г*, т. пл. 323—324° (разл.; из сп.). 2 *г* фенилгидразина и 2 *г* **I** нагревают при 120—130°, продукт нагревают несколько секунд с 20 *мл* р-ром HCl в CH_3COOH, приливают воду и извлекают C_6H_6 **II**, выход 2 *г*, т. пл. 215° (из **VI**). 5 *г* **II**, 0,1 *л* ксилола и 5 *г* **III** кипятят 12 час., охлаждают, фильтруют, отгоняют р-ритель и получают **V**, выход 3 *г*, т. пл. 273° (из **VI**). 5 *г* **V** в 0,1 *л* ксилола дегидрируют 15 *г* **III** и получают **IV**, выход 3,5 *г*, т. пл. 327° (из **VI**.) Часть XVII см. РЖ Хим, 1956, 12906. Д. Витковский

11734. Присоединение насыщенных гетероциклических аминов к эфирам коричной кислоты. П о л л а р д, М а т с о н (The addition of saturated heterocyclic amines to cinnamate esters. P o l l a r d C. B., M a t t s o n G. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4089—4090 (англ.)

С целью получения обезболивающих в-в присоединением вторичных гетероциклич. аминов (пирролидина, морфолина, пиперидина и 4-метилпиперидина) к эфирам коричной к-ты (**I** к-та) синтезированы эфиры β-(N-гетероцикло)-β-фенилпропионовой к-ты общей ф-лы $C_6H_5CH(NRR)CH_2COOR'$ (**II**). Образованию **II** способствует избыток амина или присутствие $(CH_3)_4NOH$. При изменении условий и метода выделения образуется амид. Циннамилхлорид прибавляют порциями при ~0° к р-ру соответствующего спирта и пиридина (все по 0,2 моля) в 100 *мл* C_6H_6, оставляют на 24 часа, промывают водой и перегонкой выделяют эфиры **I** (перечисляются эфир, выход в % и т. кип. в °С / *мм*): метиловый, 75, —; *н*-пропиловый, 79, —; *н*-бутиловый, 73, —; 1-метилпропиловый, 79, 87—89/0,35; 2-метилпропиловый, 86, —; *н*-амиловый, 74, 104—106/0,5; 1-метилбутиловый, 85, 102—104/0,5; *н*-гексиловый, 64, 114—115/0,45. Этиловый эфир **I** и пиперидин (по 0,1 молю) в 30 *мл* гептана кипятят 8 час., промывают водой, экстрагируют 3 н. HCl, к вытяжке прибавляют твердый K_2CO_3 до pH 8, экстрагируют эфиром и пропусканием сухого HCl (конго) получают хлоргидрат этилового эфира β-(1-пиперидил)-β-фенилпропионовой к-ты, кристаллы (из *изо*-C_3H_7OH), выход 20,1%. При проведении р-ции в толуоле в присутствии 1 *мл* 10%-ного $(CH_3)_4NOH$ выход 45%; при применении 0,2 моля пиперидина выход 75%. Аналогично получены следующие хлоргидраты **II** (перечисляются NRR, R′, выход в %): пирролидил-1, C_2H_5, 18; морфолинил-4, C_2H_5, 20; 4-метилпиперидил-1, C_2H_5, 17. Также получены хлоргидраты **II**, где NRR = пиперидил-1 (перечисляются R′ и выход в %): CH_3, 19; *н*-C_3H_7, 22; *н*-C_4H_9, 16; *н*-C_5H_{11}, 12; *н*-C_6H_{13}, 8; $(CH_3)_2CHCH_2$, 7; $C_2H_5(CH_3)CH$, 6; *н*-$C_3H_7(CH_3)CH$, 4. Смесь этилового эфира **I** и пиперидина (по 0,3 моля) кипятят 70 час. и отгоняют до 80°/0,5 *мм*, остаток кристаллизуют из спирта. выход N-циннамилпиперидина 71%. Б. Дубинин

11735. Гомолитическое ароматическое замещение. Часть X. Фенилирование пиридина. Х е й, С т е р л и н г, В и л ь я м с (Homolytic aromatic substitution. Part X. The phenylation of pyridine. H e y D. H., S t i r l i n g C. J. M., W i l l i a m s G a r e t h H.), J. Chem Soc., 1955, Nov., 3963—3969 (англ.)

С помощью УФ-спектров определено соотношение изомерных фенилпиридинов (**I**), образующихся при разложении перекиси бензоила (**II**), тетрабензоата Pb (**III**), фенилиодозобензоата (**IV**), нитрозоацетанилида (**V**) и фенилазотрифенилметана (**VI**) в пиридине. Во всех случаях конц-ия фенилирующего агента была 1 моль на 55 молей пиридина, т-ра —105°±0,1°, продолжительность 20 час. (только в случае **IV** 60 час.); к нагретому до 105° пиридину прибавляли: **II**, **III** и **IV** (т. пл. 159,5—160,5°)— сразу, **V** — в охлажд. до —20° пиридине по каплям, **VI** — в пиридине при ~20° по каплям. Получены следующие данные (указаны фенилирующий агент, % 2-, 3-, 4-фенилпиридина в смеси изомеров): **II**, 54, 32, 14; **III**, 52, 32,5, 15,5; **IV**, 58, 28, 14; **V**, 46, 43,11; **VI**, 29,3—30,6, 46, 4—47, 23—23,7. В случае **VI** наряду с **I** выделено в-во $C_{30}H_{23}N$ (**VII**) (выход 28%) с т. пл. 215°, отличное от *n*-(пиридил-2)-фенилтрифенилметана (**VIII**). В случае **V**, вероятно, в результате дальнейших превращений **I**, образуется много смолистых в-в неустановленного строения. Первично образующееся соотношение **I** и в случаях **V** и **VI**, вероятно, близко к таковому у **II**,

III и IV. Полученные значения согласуются с имеющимися эксперим. и расчетными данными по радикальному замещению (см. Angood, Hey, Williams, J. Chem. Soc., 1952, 2094; Ivan, C. r. Acad. sci., 1949, 229, 622; РЖХим, 1956, 28867). Приведены константы для чистых изомеров: 2-фенилпиридин (IX), т. кип. 127°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,6227, пикрат, т. пл. 176°; 3-фенилпиридин (X), т. кип. 141°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,6143, пикрат, т. пл. 160°; 4-фенилпиридин (XI), т. пл. 73° (из воды), пикрат, т. пл. 197°. Р-р 60 *г* *n*-бром-N-нитрозоацетанилида (см. Hey и др., J. Chem. Soc., 1952, 4657) в 550 *мл* пиридина нагревают при ~100° до ослабления выделения N_2, кипятят 3 часа, отгоняют пиридин, остаток растворяют в 150 *мл* C_6H_6, извлекают 7 н. HCl и после обычной обработки получают смесь изомерных *n*-бромфенилпиридинов. Дробной кристаллизацией пикратов из ацетона выделяют 4 *г* пикрата 2-(*n*-бромфенил)-пиридина (XII), т. пл. 164°. Ацетоновый р-р XII хроматографируют на Al_2O_3, получают 1,25 *г* 2-(*n*-бромфенил)-пиридина (XIII), т. пл. 61—62° (из бзн.). XIII не реагирует с Mg. 25 *г* *n*-аминофенилтрифенилметана и 150 *мл* лед. CH_3COOH нагревают до кипения, охлаждают, прибавляют 12 *мл* 48%-ной HBr и затем — по каплям 18 *мл* амилнитрита, через 2 часа фильтруют, к фильтрату прибавляют 1 *л* эфира, осадок отделяют, сушат в вакууме и постепенно присыпают к кипящему р-ру 17 *г* Cu_2Br_2 в 200 *мл* 48%-ной HBr. Смесь разбавляют 1 *л* воды, получают 17 *г* *n*-бромфенилтрифенилметана (XIV), т. пл. 245° (р-р в бзл., очищен хроматографированием на Al_2O_3). 4 *г* XIV в 50 *мл* эфира прибавляют к р-ру *н*-C_4H_9Li (из 0,8 *г* Li, 6,8 *г* *н*-C_4H_9Br и 30 *мл* эфира), кипятят 2 часа. К р-ру прибавляют 15 *мл* пиридина в 60 *мл* толуола, отгоняют часть р-рителя и выдерживают 8 час. при 110°. После обычной обработки получают 2,9 *г* VIII, т. пл. 215° (из бзл.-бзн.). Приведены ИК-спектры VII, VIII, тетрафенилметана, IX, X, XI, XIII. Часть IX см. РЖХим, 1956, 61380. А. Гуревич

11736. **Молекулярные перегруппировки. VII. Аллильная перегруппировка α-оксибензгидрилтетрагидропиридинов.** Лайл, Перловский, Лайл (Molecular rearrangements. VII. The allylic rearrangement of α-hydroxybenzhydryltetrahydropyridines. Lyle Gloria G., Perlowski Edward, F., Lyle Rovert E.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 4, 423 (англ.)

Показано, что при действии HCl (к-ты) в ацетоне на (1-метил-1,2,5,6-тетрагидропиридил-3)-(I) и на (1-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридил-4)-(II) дифенилкарбинол, наряду с перемещением эндоциклич. двойной связи, происходит дегидратация, сопровождаемая образованием бутадиеновой системы. К р-ру 0,2 моля C_6H_5Li в эфире каплями прибавляют эфир. р-р 0,032 моля ареколина, кипятят при размешивании 30 мин. и обрабатывают водой; получают I, выход 74%, т. пл. 187,5—188,5° (из сп.). Смесь 70 *мл* 2 н. HCl в 80%-ном водн. ацетоне и 2 *г* I кипятят 4 часа, упаривают досуха в вакууме на паровой бане, к остатку прибавляют воду и подщелачивают NaOH; получают 3-бензгидрилиден-1-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридин (III), выход колич., т. пл. 113—115° (из водн. сп.); хлоргидрат, т. пл. 254—256° (разл., из смеси сп.-ацетон). Для подтверждения строения III р-р 1,8 *г* III в ?? *мл* CH_3OH гидрируют при 2—3 *ат* над 0,2 *г* Pt (из PtO_2); получают 3-бензгидрил-1-метилпиперидин, выход 48%, т. кип. 145—146°/0,5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 233—236°. Смесь 175 *мл* 2 н. HCl в 80%-ном водн. ацетоне и 0,018 моля II кипятят 2,5 часа, упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, подщелачивают 6 н. р-ром NaOH и экстрагируют эфиром (50 *мл* × 4); остаток после отгонки эфира извлекают горячим CH_3OH; получают 4-бензгидрилиден-1-метил-1,2,3,4-тетрагидропиридин (IV), выход 32%, т. пл. 121—123°; хлоргидрат — некристаллизующееся масло. При гидрировании IV над Pt (из PtO_2) получен 4-бензгидрил-1-метилпиперидин (V), выход 66%, т. кип. 186—190°/6 *мм*, т. пл. 87,5—88,5°; хлоргидрат, т. пл. 287—288° (из ацетона). V получен также каталитич. восстановлением (1-метилпиперидил-4)-дифенилкарбинола со скелетным Ni, выход 96%. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 61494. А. Травин

11737. **Аминометилирование олефинов. V. Новый синтез 4-фенилпиридина и родственных ему соединений.** Шмидл, Мансфилд (The aminomethylation of olefins. V. A new synthesis of 4-phenylpyridine and related compounds. Schmidle Claude J., Mansfield Richard C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1702—1705 (англ.)

Образующийся при конденсации α-метилстирола (I), CH_2O и NH_4Cl 6-метил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазин (II) при обработке избытком к-ты подвергается, вероятно, интрамолекулярному аминометилированию (см. сообщение IV, РЖХим, 1956, 71720) с образованием 4-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиридина (III), который может быть превращен в 4-фенилпиридин (IV). 2 моля I 8,25 моля 37%-ного формалина и 4,04 моля NH_4Cl выдерживают при 55—60° до прекращения экзотермич. р-ции, охлаждают за 1 час до 40°, прибавляют 14 молей CH_3OH, выдерживают ~14 час. при ~20°, отгоняют CH_3OH, подщелачивают 50%-ным NaOH и извлекают толуолом II, выход 67%, т. кип. 92—93°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,5382; хлоргидрат, т. пл. 147—149° (из ацетона + + 5% *изо*-C_3H_7OH). 1 моль конц. HCl и 0,35 моля II нагревают 4 часа при ~100°, охлаждают, выливают на 500 *мл* воды, подщелачивают 50%-ным NaOH и извлекают толуолом III, выход 52%, т. кип. 100—105°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5882; хлоргидрат, т. пл. 200—202° (из ацетона + 5% *изо*-C_3H_7OH). В опыте без промежуточного выделения II выход III 50% (считая на I). 0,71 моля II и 0,76 моля 18,5%-ной HCl (к-ты) нагревают 2 часа при ~100°, через ~12 час. аналогично III выделяют 4-фенилпиперидинол-4 (V), выход 10%, т. пл. 158—160° (из толуола); хлоргидрат, т. пл. 215—216° (из ацетона-*изо*-C_3H_7OH). В опыте без промежуточного выделения II выход V 12% (считая на I). Р-р 0,063 моля III в 200 *мл* лед. CH_3COOH насыщают HBr 2 часа при 10—20°, через ~12 час. отгоняют CH_3COOH в вакууме при т-ре <45°, остаток растворяют в 300 *мл* воды, выдерживают 15 мин. при ~20° и 2 часа при ~100°, охлаждают, подщелачивают 50%-ным NaOH и извлекают эфиром V, выход 45%. 0,28 моля V и 1,0 моля конц. HCl нагревают 2,5 часа при ~100°, охлаждают и аналогично III выделяют II, выход 89%. II в спирте гидрируют над 5%-ным Pd/Al_2O_3 при 65—70°/100 *ат*, получают 4-фенилпиперидин, выход 55%, т. кип. 85—88°/1,2 *мм*, т. пл. 60—63° (из C_7H_{16}). II в $C_6H_5NO_2$ + 5%-ный Pd/Al_2O_3 нагревают в токе N_2 6 час. при 135°, охлаждают, прибавляют избыток разб. HCl (к-ты), водн. слой подщелачивают и после обычной обработки получают IV, выход 81%, т. кип. 99—101°/1,0 *мм*, 104—107°/2,2 *мм*, т. пл. 77—78° (из C_7H_{16}); пикрат, т. пл. 195—197°. При аналогичной обработке в отсутствие $C_6H_5NO_2$ (135—200°) выход IV 52%. 1-метил-4-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиридин в подобной р-ции (2 часа при 130—135° в $C_6H_5NO_2$) образует IV с выходом 70%. А. Гуревич

11738. **Получение изоникотиновой кислоты.** Рубцов М. В., Михлина Е. Е., Фурштатова В. Я., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 6, 946—948

Разработан метод получения изоникотиновой к-ты (I) окислением разб. HNO_3 смеси γ-метилолпиколинов (II), образующихся при нагревании смеси β- и γ-пиколинов (III, IV) с формалином (V) при атмосферном

давлении. Показано, что вместо HNO_3 для окисления может быть с успехом применена смесь H_2SO_4 и HNO_3. Проведено эксперим. изучение метода получения I из лимонной к-ты (VI); уточнены условия получения и повышены выходы 2,6-диоксиизоникотиновой (VII) и 2,6-дихлоризоникотиновой (VIII) к-т; значительно увеличен выход I. 117,6 *г* технич. смеси III и IV (смесь содержит 15% воды и 40% IV, считая на сухую смесь) и 200 *г* V кипятят 15 час.; III и избыток V отгоняют с паром, водн. р-р II упаривают до 160—180 *мл* и прибавляют за 20 мин. к 350 *мл* 57,5%-ной HNO_3, нагретой до 98°, нагревают 4 часа, нейтрализуют 65—75 *г* Na_2CO_3, получают I, выход 77,5—85% (считая на IV), т. пл. 314°. Из дистиллата, добавляя 32 *г* KOH и 48 *г* NaCl, выделяют 48—56 *г* III. 73 *г* триметилового эфира VI встряхивают 15—20 мин. с 730 *мл* 25%-ного водн. р-ра NH_3, упаривают в вакууме, приливают 365 *г* 73%-ной H_2SO_4, медленно нагревают до 125° и при 125—130° греют 15 мин., охлажд. р-р выливают на 500 *г* льда, получают VII, выход 39,8%. 50 *г* триметилового эфира VI и 150 *мл* 25%-ного водн. р-ра NH_3 нагревают в бомбе при 144—145° 4 часа, нейтрализуют конц. HCl, получают VII, выход 62%. 34,6 *г* VII и 104 *г* $POCl_3$ нагревают в бомбе при 185—190° 4 часа, р-р выливают в 500 *мл* ледяной воды и отгоняют с паром полихлорированные продукты, водн. р-р охлаждают, осадок отделяют, сушат, растворяют в 150 *мл* эфира, фильтруют и упаривают, получают VIII, выход 72,3%, т. пл. 208—209°. Р-р 3 *г* VIII в 126 *мл* 0,37 н. р-ра NaOH в присутствии 1 *г* скелетного катализатора восстанавливают при ~20° (15 *ат* 4 часа), р-р нейтрализуют, упаривают до 15 *мл*, получают I, выход 78%. Л. Иванова

11739. **Реакция между акролеином и этиловым эфиром β-аминокротоновой кислоты. Цуда, Сатч, Икекава, Мисима** (Reaction between acrolein and ethyl β-aminocrotonate. Tsuda K., Satoh Y., Ikekawa N., Mishima H.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 7, 800—801 (англ.)

Реакция акролеина с этиловым эфиром β-аминокротоновой к-ты (I) приводит к образованию этилового эфира 2-метил-1,4-дигидроникотиновой к-ты (II) и небольшого кол-ва этилового эфира 2-метилникотиновой к-ты (III), вероятно, образовавшегося из II при перегонке. Строение II подтверждено ИК-спектром (3500 (=NH), 1690 (=CO) и 1614 (C=C) *см*$^{-1}$), превращением в III при окислении (HNO_2, HNO_3 или воздух) или перегонке и в этиловый эфир 2-метил-1,4,5,6-тетрагидроникотиновой к-ты (IV) при гидрировании над $Pd/CaCO_3$ в CH_3OH. Кротоновый альдегид (V) с I дает только 4-метил-II (IIa) (ИК-спектр 3500, 1683 и 1605 *см*$^{-1}$), который при окислении HNO_3 переходит в 4-метил-III (IIIa) и при гидрировании в 4-метил-IV (IVa). При встряхивании с $Pd/CaCO_3$ в CH_3OH в атмосфере N_2 II и IIa диспропорционируются с образованием смесей III и IV или IIIa и IVa соответственно. К р-ру 0,5 моля I и 2 *г* пиперидина в 250 *мл* абс. спирта прибавляют (40—50°, 2 часа) 0,55 моля акролеина, кипятят 3 часа и перегонкой выделяют III, выход 15%: II, выход 57%, т. кип. 125—127°/5 *мм*, т. пл. 71—72° (из петр. эф.), и фракцию (13,6 *г*), т. кип. 130—140°/5 *мм*, являющуюся смесью II и IV (УФ-спектр). Пикрат II при кристаллизации из эфира переходит в пикрат III. Из V и I получен IIa, выход 75%, т. кип. 115—130°/2 *мм*, т. пл. 66° (петр. эфира); пикрат, т. пл. 160° (разл.; из эф.). При окислении 48 *г* неочищ. IIa смесью 28 *г* конц. H_2SO_4, 30 *г* конц. HNO_3 и 90 *г* воды получают IIIa, выход 65%; пикрат, т. пл. 175°. 3,5-динитробензоат IVa, т. пл. 102—103°. Приведены значения УФ-спектров II—IV и IIa—IVa. Б. Дубинин

11740. **Фармакологически интересные производные пиридина. XII. Бумажная хроматография некоторых периферических сосудорасширяющих препаратов. Мацек, Пелцова, Вейделек** (Farmakologicky zajímavé pyridinové deriváty. XII. Papírová chromatografie některých periferních vasodilatancií. Macek Karel, Pelcová Vendulka, Vejdělek Zdeněk J.), Ceskosl. farmac., 1956, 5, № 2, 73—75 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Для идентификации и определения степени чистоты этиацина (2-оксиэтилового эфира никотиновой к-ты), трафурила (2-тетрагидрофурилэтилового эфира никотиновой к-ты), роникола (β-пиридилкарбинола) и никодана (натриевой соли никотиновой к-ты) применена бумажная хроматография. Лучшими р-рителями являются: смесь (1 : 1) *н*-бутанола с 1 н. р-ром NH_3 и $CHCl_3$ (или смесь C_6H_6 и $CHCl_3$, 8 : 2) на бумаге, пропитанной 50%-ным р-ром формамида. Даны R_F указанных препаратов в р-рителях. После проявления производные никотиновой к-ты окрашиваются в оранжевый (до красного) цвет. Сообщение XI, см. РЖХим, 1955, 28949. И. Котляревский

11741. **Потенциально-амебоцидные вещества. Основания Манниха из 8-оксихинолина. Сен, Кулкарни** (Possible antiamoebic agents. Mannich bases from 8-hydroxyquinolines. Sen A. B., Kulkarni Yashwant D.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 5, 326—328 (англ.)

В поисках амебоцидных в-в синтезированы основания Манниха (Ia-з) из 8-оксихинолин-5-сульфокислоты (II). При применении Na-соли (IIa) только Na-соль Ia получена в аналитически чистом виде; при р-ции свободной II с низшими аминами образуются свободные основания, с высшими аминами получаются соли соответствующих оснований. 0,01 моля IIa, 0,01 моля $(CH_2O)_3$, 0,1 моля вторичного амина и 150 *мл* спирта кипятят 6 час., р-р упаривают и получают Na-соли (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C): Ia, 75, 281 (из эф.-*н*-C_4H_9OH); Iб, 80, 284 (из эф.-*н*-C_4H_9OH), или Iв, 85, 285 (из эф.-*н*-C_4H_9OH). 0,01 моля II, 0,01 моля $(CH_2O)_3$, 0,1 моля пиперидина или морфолина или 0,05 моля ди-*н*-бутиламина или ди-изо-бутиламина в 30-50 *мл* спирта кипятят 6 час. и получают пиперидиновую соль Ia, 80, 194—195°; морфолиновую соль Iб, 85, 184—185; ди-*н*-бутиламиновую соль Iг, 50,

I а $R = N(CH_2)_4CH_2$, б $R = N(CH_2)_2OCH_2CH_2$,
в $R = N(C_2H_5)_2$, г $R = N(н\text{-}C_4H_9)_2$,
д $R = N(изо\text{-}C_4H_9)_2$, е $R = N(CH_3)_2$,
ж $R = N(н\text{-}C_3H_7)_2$, з $R = N(C_2H_4OH)_2$

SO_3H — CH_2R — OH — I

182—183, или диизобутиловую соль Iд, 60, 151—152 (все кристаллизованы из ацетона-сп. (1 : 1)), из спирт. р-ра которых выделяют Ia, 80, 211; Iб, 85, 213—214; Iг, 75, 206—208, и Iд, 70, 199—200; аналогично получают Iв, 66, 223—224; Iе, 71, 198—200; Iж, 65, 166—167, и Iз, 60, 177—178. Д. Витковский

11742. **Синтезы амидинов хинолинового ряда. Делаби, Цацас, Лузинки, Жандро** (Synthéses d'amidines en série quinoléique. Delaby Raymond, Tsatsas Georges, Lusinchi Xavier, Jendrot Marie-Cécile), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8—9, 1294—1297 (франц.)

Для выяснения влияния заместителей на местноанестезирующую активность γ-хинолиламидинов синтезированы 2-метил (Ia—в) и 2-фенил-(IIa—е)-4-амидинохинолины. Исходные 2-метил-(III) и 2-фенил- (IV) цинхониновые к-ты получены по Фитцингеру нагреванием изатина с ацетоном в первом случае и с ацетофеноном — во втором, и превращены через соответствующие хлорангидриды в амиды (IIIa) и (IVa), дегидратированные сухой перегонкой в присутствии P_2O_5 или нагреванием с $POCl_3$ в пиридине в 2-метил- (Va)

и 2-фенил-(**Vб**)-4-цианохинолины; **Va**, **б** нагреванием в течение 1 часа при 225—230° с эквимолярным колвом бензолсульфоната ароматич. амина или лучше взаимодействием с ароматич. аминами в присутствии $AlCl_3$ превращены в **Ia—в** или **IIa—г**. **IIд**, **е** синтезированы продолжительным нагреванием анилида **IV** (**VI**) (полученного из анилина (**VII**) и хлорангидрида **IV**) с **VII** или *n*-толуидином (**VIII**) в присутствии $POCl_3$. Смесь 100 *г* изатина в 410 *г* 30%-ного р-ра КОН и 40 *г* ацетона кипятят 14 час., разбавляют водой, подкисляют CH_3COOH и отделяют **III**, выход 80%, т. пл. 245° (из сп.). Смесь **III** с избытком $SOCl_2$ нагревают 1 час при 100°, отгоняют $SOCl_2$, остаток небольшими порциями вносят в р-р NH_3 и получают **IIIб**, выход 82%, т. пл. 240° (из сп.); или 73,5 *г* изатина, 30 *г* ацетона и 250 *г* 20%-ного р-ра NH_3 кипятят 3 часа и получают **IIIб**, выход 80%. К 0,02 моля **IIIa** в 10 *мл* пиридина добавляют по каплям 0,02 моля $POCl_3$, что сопровождается повышением т-ры до 90°, дают остыть, приливают при 20° воду и отделяют **Va**, выход 95%, т. пл. 104° (из сп.). Аналогично из 36 *г* ацетофенона, 46,2 *г* изатина и 200 *г* 30%-ного р-ра КОН (кипячение 8 час.) получают **IV**, выход 96%, т. пл. 210° (из сп.); **IVa**, выход 90%, т. пл. 199° (из сп.); **Vб**, выход 98%, т. пл. 138—140° (из сп.). 30 *г* **IV**, 10 *г* C_6H_6, 15 *г* пиридина и 18 *г* $SOCl_2$ нагревают 30 мин. при 100°, полученный р-р приливают по каплям к эфирному р-ру 22,4 *г* **VII**, размешивают 30 мин., отгоняют р-ритель и получают **VI**, выход 90%, т. пл. 198° (из сп.). К 5 *г* **Vб** и 3,04 *г* **VII** добавляют при 150—160° небольшими порциями 3,49 *г* $AlCl_3$ (к концу добавления т-ра 185°), продукт растирают с конц. HCl, вливают в избыток воды, извлекают эфиром **Vб**, подщелачивают и отделяют **II a**, выход 89%, т. пл. 167—168° (из

$R^1N{=}C{-}NR^2R^3$ (в положении 4 хинолина, R в положении 2)

I R = CH_3, **а** $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = C_6H_5$; **б** $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = n\text{-}C_6H_4CH_3$; **в** $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5$; **II** R = C_6H_5, **а** $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = C_6H_5$, **б** $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = n\text{-}C_6H_4CH_3$, **в** $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5$, **г** $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = \beta\text{-}C_{10}H_7$, **д** $R^1 = R^3 = C_6H_5$, $R^2 = H$, **е** $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$, $R^3 = n\text{-}C_6H_4CH_3$

бзл.). Аналогично получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С): **IIб**, 87, 208—209; **IIв**, 79, 130—131 (из бзл.-петр. эф.); **IIг**, 61, 189—190; **Iа**, 87, 153—154; **Iб**, 96, 185—186; **Iв**, 69, 185—186. Смесь 0,02 моля **VI**, 0,04 моля **VII** (или **VIII**) и 8 *мл* $POCl_3$ в 75 *мл* ксилола кипятят 20 (40) час., отгоняют в вакууме р-ритель и избыток реагентов, продукт извлекают разб. HCl, подщелачивают и отделяют **IIд**, выход 30%, т. пл. 260° (из сп.), или **IIе**, выход 19%, т. пл. 248—249° (из бзл.). Все т-ры плавления исправлены. Д. Витковский

11743. О 2-фенилхинолиндикарбоновой-4,6 кислоте. Ди-Фонцо, Сарачини (Sull'acido 2-fenil-chinolin-4-6-dicarbonico. Di Fonzo M., Saracini C.), Farmaco Ed. scient., 1956, **11**, № 3, 221—227 (итал.; рез. англ.)

Описано получение 2-фенилхинолиндикарбоновой-4,6 к-ты (**I**) двумя способами: а) взаимодействием *n*-бензальаминобензойной к-ты (**II**) с пировиноградной к-той (**III**) при нагревании в лед. CH_3COOH и б) взаимодействием смеси *n*-аминобензойной к-ты (**IV**) и бензальдегида (**V**) с **III**. В первом случае побочно образуется N-бензил-*n*-аминобензойная к-та (**VI**); во втором случае, помимо **I** и **VI** получается α-фенил-α'-кето-N-(4-карбэтоксифенил)-β'-(4-карбэтоксианил)-пирролидин (**VII**), которая возникает, по-видимому, за счет превращения неизмененной **IV**. Выходы **I** равны соответственно 25 и 17%, считая на **IV**. Полученные результаты подтверждают гипотезу о механизме этой р-ции, выдвинутую ранее (РЖХим, 1956, 19278). 0,01 моля **IV**, 0,01 моля **V** и 2 *мл* лед. CH_3COOH нагревают до образования гомог. р-ра, добавляют 60 *мл* воды, получают 1,5 *г* **II**. К 0,1 моля **IV** в 20 *мл* лед. CH_3COOH при нагревании прибавляют 0,1 моля **V** и затем 0,1 моля **III**, охлаждают, обрабатывают 0,5 н. NaOH, р-р подкисляют до pH 1 посредством 5 н. HCl, осадок промывают HCl и водой, растворение осадка в NaOH и высаживание посредством HCl повторяют до тех пор, пока из фильтрата не перестанет выпадать осадок при pH 3,8; из объединенных фильтратов и промывных вод подщелачиванием до pH 3,8 выделяют 4 *г* **VI**, т. пл. 167° (из водн. сп.). Из нерастворенного остатка после сушки на пористой тарелке и экстракции получают 5 *г* **I**, т. пл. 340° (разл.), нерастворимый в эфире остаток (6,6 *г*) представляет собой **VII**. К нагретой смеси 0,1 моля **II** и 30 *мл* лед. CH_3COOH добавляют по каплям 0,1 моля **III**, аналогично вышеописанному выделяют 6 *г* **VI** и 7,5 *г* **I**. **I** получается также при омылении (кипячение с н. HCl 3 часа) 2-фенил-5-карбамидохинолинкарбоновой-4 к-ты. 2 *г* **I**, 40 *мл* абс. спирта и 6 *мл* конц. H_2SO_4 при кипячении (4—5 час.) дают 1,9 *г* диэтилового эфира **I**, т. пл. 90° (из водн. сп.). При ацетилировании **VI** посредством $(CH_3CO)_2O$ (кипячение 15 мин.) образуется N-ацетильное производное **VI**, т. пл. 167° (из воды). Нитрозирование **VI** (10%-ный водн. р-р $NaNO_2$, конц. HCl, охлаждение льдом) приводит к N-нитрозопроизводному, т. пл. 204—205° (разл.) Л. Яновская

11744. Поведение 3,4'-диаминобифенила в реакции Скраупа. Синтез 6,7'-бихинолина. Кейс, Бак (The behavior of 3,4'-diaminobiphenyl in the skraup reaction. Synthesis of 6,7'-biquinoline. Case Francis H., Buck Carl J.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 697—698 (англ.)

Из 3,4'-диаминобифенила (**I**) р-цией Скраупа получен 6,7'-бихинолин (**II**), строение которого доказано встречным синтезом. Восстановление 30 *г* 3,4'-динитробифенила над Pt (из PtO_2) приводит к **I**, выход 20,7 *г*, т. пл. 85—86°. Смесь 10 *г* **I**, 16 *г* H_3AsO_4, 32 *г* конц. H_2SO_4 и 32 *г* глицерина кипятят 3 часа, выливают на лед и подщелачивают, выход **II** 40%, т. пл. 132—133° (из бзл.). К нагретой до 105° смеси 24,6 *г* 3-ацетамидо-4'-нитробифенила, 9,5 *г* H_3AsO_4 и 37,8 *г* конц. H_2SO_4 прибавляют 31,8 *г* глицерина так, чтобы т-ра была $<$135°, выдерживают 2 часа при 130—135° и выделяют 7-(*n*-нитрофенил)-хинолин (**III**), выход 28%, т. пл. 183—184°, который при каталитич. восстановлении дает 7-(*n*-аминофенил)-хинолин (**IV**), т. пл. 122—123° (из лигр.). Из **IV** р-цией Скраупа по методу, описанному ранее (Vale, Bernstein, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 254), получают **II**, выход 37%. Аналогично **III** из 22 *г* 3-ацетамидобифенила, 14,4 *г* H_3AsO_4, 22 *мл* конц. H_2SO_4, 7 *мл* воды и 34 *г* глицерина (100° и 140°) выделяют в виде пикрата 7-фенилхинолин, выход 5,9 *г*, т. пл. 210—211° (из ацетона), идентичный полученному при дезаминировании **IV**; основание, т. пл. 59—60° (из петр. эф.). Б. Дубинин

11745. 5,6-бензохинолин-2-альдегид. Матес, Зауэрмильх (Notiz über 5, 6-Benzochinolin-aldehyd-(2). Mathes Wilhelm, Sauermilch Walter), Chem. Ber., 1956, **89**, № 5, 1183—1184 (нем.)

Окислением 5,6-бензохинальдина (**I**) получен 5,6-бензохинолин-2-альдегид (**II**), строение которого доказано окислением до 5,6-бензохинальдиновой к-ты. К смеси 640 *мл* 10 н. HCl, 80 *г* $C_6H_5NO_2$ и 252 *г* β-нафтиламина (саморазогревание) постепенно при 95° добавляют 106 *г* кротонового альдегида (~102°), обрабатывают по охлаждении $CHCl_3$, подщелачивают р-ром Na_2CO_3 и извлекают изопропиловым эфиром; выход **I** 64%, т. пл. 83°. К кипящему р-ру 0,2 моля **I** в 400 *мл* толуола постепенно (30 мин.) добавляют 0,204 моля SeO_2, нагревают 30 мин., фильтруют, взбалтывают р-р ~12 час. со 150 *мл* конц. р-ра $NaHSO_3$, отделяют осадок бисульфитного соединения, обрабатывают его 250 *мл* 30-%-ного формалина и экстрагируют $CHCl_3$,

получают 48,3% II, т. пл. 135° (из бзн.). I может быть также окислен воздухом в присутствии катализатора (Chem. Ber., 1951, **84**, 455). К нагретому р-ру 2 *г* II в нескольких *мл* пиридина добавляют 3 капли водн. 20%-ного р-ра KCN, получают с колич. выходом 5,6-бензохинальдоин-2, т. пл. 194—196° (из диметилформамида). А. Кизилова

11746. Исследования в области цианиновых красителей. VI. N-*м*-нитрофенилхинальдинийперхлорат и его превращения. Пилюгин Г. Т., Крайнер З. Я., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 12, 2271—2274

При конденсации *м*-нитродифениламина с паральдегидом синтезирован перхлорат N-(*м*-нитрофенил)-хинальдиния (I). Доказательством строения I служит положение максимума поглощения, полученного из него симметричного карбоцианина, близкого к максимуму поглощения аналогичного красителя с фенильным радикалом при атоме N. Конденсацией I с ортомуравьиным эфиром, йодметилатом 2-β-ацетанилидовинил-3,3-диметилиндоленина, йодэтилатом 2-β-ацетанилидовинилбензотиазола или йодэтилатом хинолина получены симметричные и несимметричные цианиновые красители. Нагревают в запаянной трубке 4 *г* *м*-нитродифениламина, 4 *мл* паральдегида, 2 *мл* конц. HCl и 6 *мл* диоксана 25 мин. при 100°; после обработки эфиром растворяют в спирте и добавлением водн. р-ра K-перхлората выделяют I, т. пл. 230° (из водн. сп.). 0,37 *г* I, 0,3 *мл* этилортоформиата и 3 *мл* пиридина кипятят 50 мин., обработкой эфиром и безводн. спиртом получают перхлорат *бис*-(1-*м*-нитрофенилхинолин-2)-триметинцианина, выход 42%, т. пл. > 300° (из сп.), $\lambda_{макс}$ 613 *mμ*. Кипячением 55 мин. смеси 0,23 *г* йодметилата 2-β-ацетанилиновинил-3,3-диметилиндоленина, 0,21 *г* I и 4 *мл* пиридина получен перхлорат (1-*м*-нитрофенил-хинолин-2)-(1,3,3-триметилиндоленин-2)-триметинцианина, выход 41%, т. пл. 170—220° (разл. из сп.). Нагреванием 35 мин. 0,23 *г* йодэтилата 2-β-ацетанилиновинилбензотиазола, 0,21 *г* I и 3 *мл* пиридина получен перхлорат (1-*м*-нитрофенилхинолин-2)-(3-этилбензотиазол-2)-триметинцианина, выход 57%, т. пл. 228—229° (разл.). Нагревают в течение 50 мин. 0,18 *г* I, 0,14 *г* йодэтилата хинолина и 4 *мл* спирт. щелочи, оставляют на 16 час. и выделяют перхлорат (1-*м*-нитрофенилхинолин-2) - (1 - этилхинолин-4) - монометинцианина, выход 42%, т. пл. 218—220° (разл.). Сообщение V, см. РЖХим, 1956, 68353. Н. Сандлер

11747. 2-метокси-6-хлор-9- α-галоидоациламиноакридины. Ниман (2-Chloro-5-α-halogenoacylamino-7-methoxyacridines. Neeman M.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 1079 (англ.)

α-Галоидный атом в (2-метокси-6-хлоракридил-9)-амидах α-галоидокислот (I), в отличие от аналогичных 6-метокси-8-галоидацетамидохинолинов (J. Chem. Soc., 1955, 2525), не реагируют с кипящим $(C_2H_5)_2NH$. К смеси 0,01 моля 2-метокси-6-хлор-9-аминоакридина, 20 *мл* $CHCl_3$ и 1 *мл* пиридина прибавляют при —5° 0,01 моля $ClCH_2COCl$ в 10 *мл* $CHCl_3$ и выдерживают 15 час. при 30°; получают I (ацил = $ClCH_2CO$), т. пл. 315° (разл., из 60%-ной HCOOH). Аналогично получают I (ацил = $BrCH_2CO$), т. пл. 330° (разл., из 60%-ной HCOOH), и I (ацил = $CH_3CHBrCO$), т. разл. >360° (из смеси сп.-ацетон). А. Гуревич

11748. Синтез бензакридинмезокарбоновых кислот. Мартине (Synthèse d'acides benzacridine-méso-carboniques. Martinet André), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 3, 278—280 (франц.)

Реакция получения акридинкарбоновых-5 к-т нагреванием N-арилизатинов с р-рами щелочей (см. Stolle R., J. pract. Chem., 1922, **105**, 137) применена к превращению 1-арилбензо-4,5-изатинов (арил = *n*-, *м*- или *о*-толил, 2,4- или 2,5-ксилил) кипячением их с 10%-ным р-ром NaOH в алкилбензо-3,4-акридинкарбоновой-5 к-ты (указаны алкил, продолжительность кипячения в час., выход в %, т. пл. в °С): 7-метил-, 1,5, 90, >355; 6(8)-метил-, 3, 65, >355; 9-метил-, 1,5, 90, 330—335 (разл.); 7,9-диметил-, 3,80, 315—320 (разл.); 6,9-диметил-, 14, 30, 210—215 (разл.), превращенные термич. декарбоксилированием (особенно легко в присутствии натронной извести) с выходами свыше 80% в алкилбензо-3,4-акридины (указаны алкил, т. пл. в °С (из сп.)): 7-метил-, 158; 6(8)-метил-(I), 146; 9-метил-, 153 (из сп.-петр. эф.); 7,9-диметил-, 156 (из сп.-петр. эф.); 6,9-диметил-151. Строение I точно не установлено, но поскольку т-ра плавления I ближе к т-ре плавления 8-метил-(146°), чем к т-ре плавления 6-метил-(129°) 3,4-бензоакридина (см. Buu Hoï, J. Chem. Soc., 1949, 670), можно полагать, что I является 8-метилизомером. Д. Витковский

11749. β-Кетоацетали. I. Синтезы пиразолов и пиримидинов и пространственное подавление резонанса в 5-алкил-1-*n*-нитрофенилпиразолах. II. Синтез 3-метил- и 3-фенилфурана. Бернесс (β-keto acetals. I. Synthesis of pyrazoles and pyrimidines and the steric inhibition of resonance in 5-alkyl-1 p-nitrophenylpyrazoles. II. Synthesis of 3-metyl- and 3-phenylfurans. Burness D. M.), J. Organ Chem., 1956, **21**, № 1, 97—101, 102—104 (англ.)

Сообщение I. β-Кетоацетали (КА) — $CH_3COCH_2CH(OCH_3)_2$ (I) и его высшие гомологи легко реагируют с замещ. гидразинами (ГД), семикарбазидами и тиосемикарбазидами с образованием производных пиразола RNN=CR′CH=CR″ (II), а с гуанидином (III), мочевиной (IV) и $(NH_2)_2CS$ (V) — производных пиримидина (VI). Из р-ции I с ГД получают только один изомер II; в отсутствие к-т или оснований из этой р-ции удается выделить промежуточные гидразоны, которые легко превратить в индивидуальные II путем нагревания или действием к-т. $CH_3CH_2COCH_2CH(OCH_3)_2$ (VII) и $CH_3CH_2COCH(CH_3)CH(OCH_3)_2$ (VIII) образуют с *n*-$NO_2C_6H_4NHNH_2$ (IX) по два изомера производных 1-(*n*-$NO_2C_6H_4$)-II(X), а изомерный VII $CH_3COCH(CH_3)CH(OCH_3)_2$ (XI) — только один изомер X. Строение X установлено с помощью исследования их УФ-спектров. Наличие алкила в положении 5 у X влечет за собой заметный гипсохромный сдвиг $\lambda_{макс}$ (что, по мнению автора, свидетельствует о пространственном подавлении резонанса), тогда как алкил в положении 4 вызывает слабый батохромный эффект. II синтезированы следующими методами: А) нагревают водн. р-р 1 моля КА с 1 молем соли ГД (для арилгидразинов 50%-ный сп.) для II (R = $CONH_2$, R′= CH_3, R″= H) т-ра не выше 45°), продукт р-ции выделяют фильтрованием или извлечением эфиром; Б) р-р КА и ГД (по 1 молю) в CH_3OH кипятят 2 часа с CH_3ONa, II осаждают C_6H_6; В) нагревают КА и ГД в спирте, выделяют гидразон, нагревают его в N_2 до прекращения выделения CH_3OH; Г) гидразон нагревают в спирте с несколькими каплями HCl (к-ты). Перечислены R, R′, R″, метод синтеза, выход в %, т. пл. в °С или т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$: C_6H_5, CH_3, H, A, 70, 250—253/760; смесь C_6H_5, CH_3, H (т. пл. 35—36°) и C_6H_5, H, CH_3, Б, 52, 120—122/9,1, 5875; C_6H_5, CH_3, H, B, 47, 35,5—36,5, 1,5873 (т-ра плавления промежуточного гидразона 67—68°); *n*-$NO_2C_6H_4$, CH_3, H, A и Г, 68 и 78, 165,5 (т.-ра плавления промежуточного гидразона 133—134°); *n*-$NH_2C_6H_4$, CH_3, H (восстановление нитросоединения скелетным Ni), 94, 98; $CONH_2$, CH_3, H, A и Г (промежуточный семикарбазон, т. пл. 131—133°), 85 и 37, 122,5—124,5 (частично плавится при 94—96°); $CSNH_2$, CH_3, H, A и Г (промежуточный тиосемикарбазон, т. пл. 122—123°), 53,5 и 23, 132,5—133,5; H, CH_3, H, A, 86, 200—202/760,

1,4955; смесь CH_3, CH_3, H и CH_3, H, CH_3, A, 68, 141—150/760, 1,4713—1,4745, т-ра плавления смеси пикратов 125—146°, т-ра плавления пикратов 1,5-диметил-II 132° (из сп.), 1,3-диметилпиразола (XII) 171° (из сп.); CH_3,CH_3, H, Г, 61, 143—145°, 1,4734. Продукт Клайзеновской конденсации $CH_3COCH_2CH_3$ с $HCOOC_2H_5$ обрабатывают р-ром CH_3ONa в CH_3OH, при перегонке собирают XI с т. кип. 59—61°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,4167, и VII с т. кип. 69°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4184. Из р-ции VII и XI с IX · HCl, как в методе A, получают n-$NO_2C_6H_4NN$=C(R)C(R')=C(R"), которые очищают дробной кристаллизацией из спирта. Перечислены исходный КА, R, R', R", т. пл. в °С: I, CH_3, H, H, 165,5; VII, C_2H_5, H, H, 121; VII, H, H, C_2H_5, 112; XI, CH_3, CH_3, H, 160; VIII, C_2H_5, CH_3, H, 138; VIII, H, CH_3, C_2H_5, 77—78,5; пентан-2,4-дион, CH_3, H, CH_3, 101—102,5°; т. пл. 1-(2,6-дихлор-4-нитрофенил)-3-метилпиразола 145—146°. Для получения чистого XII вносят 3 *г* CH_3NHNH_2 на холоду в 8,6 *г* I, нагревают при 40°, затем 10 мин. при ~100°, нагревают 5,5 *г* полученного гидразона с 5 *мл* воды и 5,3 *г* 6 н. HCl (~100°, 20 мин.), обрабатывают р-р 2,4 *г* 50%-ного р-ра NaOH, выход XII 61%, т. пл. пикрата 170—171°. Из 26,4 *г* сульфата амино-III, 13,2 *г* I и 3,5 *мл* 6 н. H_2SO_4 в 40 *мл* воды (~100°, 1 час.) получают сульфат *бис*-(гуанилгидразон)-бутандиона-1,3 выход 70%, т. пл. 197,5° (разл.; из воды); его не удалось превратить в II. 2-амино-4-метил-VI получают: а) кипячением смеси 13,2 *г* I, 9 *г* III · H_2CO_3 и 50 *мл* ксилола (2—3 часа с отделением воды + + CH_3OH), выход 96%, т. пл. 156,5—157,5°; б) кипячением I с III · HCl и CH_3ONa в CH_3OH (10 мин.), выход 61%; в) нагреванием I и III · HCl, выход неочищ. в-ва 36%. К р-ру 18 *г* IVв 200 *мл* спирта прибавляют 40 *г* I и затем 60 *мл* конц. HCl. Через 20 час. отделяют 2-окси-4-метил-VI, выход 79%, т. пл. 240°. Аналогично из I и V получают 2-меркапто-4-метил-VI, выход 91%, т. пл. 259° (осаждают конц. HCl из водн. р-ра). Нагреванием I с анилином получают $CH_3COCH = CHNHC_6H_5$, выход 34%, т. пл. 91,5—92,5° (из разб. сп.).

Е. Головчинская

Сообщение II. Описан удобный способ получения 3-алкил- и 3-арилфуранов исходя из КА. Конденсацией 4,4-диметоксибутанона-2 (XIII) с $ClCH_2COOCH_3$ (XIV) в присутствии CH_3ONa получен метиловый эфир 5,5-диметокси-3-метил-2,3-эпоксивалериановой к-ты (XV), который циклизован в метиловый эфир 3-метилфуранкарбоновой-2 к-ты (XVI). Гидролизом XVI получена 3-метилфуранкарбоновая-2 к-та (XVII), которая при дикарбоксилировании дает 3-метилфуран (XVIII). Аналогично из β, β-диметоксипропиофенона (XIX) получены метиловый эфир 5,5-диметокси-3-фенил-2,3-эпоксивалериановой к-ты (XX) и метиловый эфир 3-фенилфуранкарбоновой-2 к-ты (XXI). Предполагается, что XV в процессе образования XVI изомеризуется в α-кетоэфир $(CH_3O)_2CHCH_2CH(CH_3)COCOOCH_3$, энолизующийся в $(CH_3O)_2CHCH_2C(CH_3)$=C(OH)$COOCH_3$, который и циклизуется. Р-р 1 моля XIII и 1,6 моля XIV в 800 *мл* эфира (в атмосфере N_2) охлаждают до —10°, добавляют в течение 2 час. 86 *г* CH_3ONa (т-ра <—5°), размешивают 2 часа, оставляют на ~16 час. при ~20°, охлаждают до 0°, добавляют р-р 10 *мл* CH_3COOH в 150 *мл* воды, декантируют эфирный слой и из него выделяют XV, выход 80%, т. кип. 113—122°/8 *мм*, 66,5—69,5°/0,25 *мм*, 93°/0,7 *мм*, 89°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4405—1,4419. Нагревают 47,6 *г* XV при 160°, отгоняют CH_3OH (13 *г*) и перегонкой получают XVI, выход 84%, т. кип. 72—76°/8 *мм*, т. пл. 36,5—37° (из сп.). Кипятят 2 часа 26 *г* XVI с 60 *мл* 20%-ной NaOH, охлаждают, добавляют 35 *мл* конц. HCl и получают XVII, выход 93%, т. пл. 132—132,5°. Нагревают 12 час. смесь 430 *г* XVII, 860 *г* хинолина и 80 *г* Cu и отгоняют XVIII, выход 88%, т. кип. 65,5°, $n^{25}D$ 1,4315; аддукт с малеиновым ангидридом, выход 89%, т. пл. 78—79°. Анологично XV из 48,5 *г* XIX, 43,4 *г* XIV и 21,6 *г* CH_3ONa получают XX, выход 85,4%, т. кип. 119—123°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5020. Нагревают 5 *г* XX с ~0,05 г. n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ при 250° до прекращения отгонки CH_3OH, остаток перегоняют и получают XXI, выход 58%, т. кип. 147—172°/10 *мм*, т. пл. 63,5—64,5° (из гептана). При кислотном гидролизе XV, по-видимому, образуется метиловый эфир γ-формил-α-окси-β-метоксиизовалериановой к-ты, т. кип. 130—133°/22 *мм*, $n^{25}D$ 1,4520.

Р. Журин

11750. О некоторых галоидопроизводных 1,2-дифенил-4-бутилпиразолидиндиена-3,5. Франки (Sopra alcuni derivati alogenati del 1,2-difenil-4-butil-3,5-pirazolidindione. Franchi G.), Farmaco. Ed. scient., 1955, **10**, № 9, 628—631 (итал.; рез. англ.)

1,2-Дифенил-4-бутилпиразолидиндион-3,5 (бутазолидин) (I) легко хлорируется и бромируется соответственно до 4-хлор-(II) и 4-бром-1,2-дифенил-4-бутилпиразолидиндиона-3,5 (III). Строение II и III подтверждается нерастворимостью их в щелочи. Р-ция с Br_2 может быть использована для обнаружения I в присутствии пирамидона. Через р-р 1 *г* I в 20 *мл* CCl_4 несколько минут пропускают Cl_2, упаривают, остаток обрабатывают разб. NaOH, получают II, т. пл. 106° (из петр. эф.). К 1 *г* I в 50 *мл* спирта прибавляют насыщ. бромную воду до устойчивой желтой окраски, через несколько минут получают III, выход 90%, т. пл. 116° (из сп.).

Л. Яновская

11751. Ненасыщенные сульфокислоты. V. Присоединение диазометана и фенилазида к производным этиленсульфокислоты и ее гомологам. Рондестведт, Чжан (Unsaturated sulfonic acids. V. Addition of diazomethane and phenyl azide to derivatives of ethylenesulfonic acid and its homologs. Rondestvedt Christian S., Jr, Chang Pauline K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6532—6540 (англ.)

Производные этиленсульфокислоты общей ф-лы $RCH=CHSO_2X$ (I), где R = H, X = $N(C_2H_5)$ (Ia); R = H, X = OC_4H_9-*н* (Iб); R = H, X = Cl (Iв); R = CH_3, X = $N(C_2H_5)$ (Iг); R = CH_3, X = OC_4H_9-*н* (Iд); присоединяют CH_2N_2, образуя с колич. выходом производные пиразолин-3-сульфокислоты (IIa—д) соответственно. Реакционная способность I по отношению CH_2N_2 уменьшается в порядке: Iв > Iб > Ia > Iг. Из-за малой устойчивости II охарактеризованы в виде соответствующих пиразолов. IIa и IIг при действии Br_2 дают пиразол-3-диэтилсульфамид (III), 4-метил-III (IV) и бромгидрат 3-пиразолидона (V) и следы бромгидрата 4-метил-V(VI) соответственно. Бромирование IIб и IIд приводит соответственно к пиразол-3-сульфокислоте (VII), 4-метил-VII (VIII) (в виде внутренних солей) и к следам пиразола и 4-метилпиразола. IIв из-за большей неустойчивости сразу теряет SO_2, превращаясь в 3-хлорпиразолин, который при омылении изомеризуется в хлоргидрат V, или, присоединяя вторую молекулу Iв, образует 2-(3-хлор-1-прото-Δ^2-пиразолинил-1)-этансульфокислоту (IX). Гидролиз последней дает 2-(1-прото-пиразолидон-3-ил-1)-этансульфокислоту (X), ИК-спектр которой идентичен со спектром 2-(4-метил-1-прото-пиразолидон-3-ил-1)-этансульфокислоты (XI), полученной присоединением Iб к VI. Присоединение $C_6H_5N_3$ к Ia в отличие от Iг приводит к 1-фенил-1,2,3-триазолин-4-диэтилсульфамиду (XII), при окислении которого Br_2 получается бромгидрат 1-фенил-1,2,3-триазолина (XIII). Iв даже с избытком $C_6H_5N_3$ дает при ~20° 2-(1-фенил-1-прото-1,2,3-триазол-3-ил)-1-этансульфохлорид (XIV), который при

омылении превращается в соответствующую этансульфокислоту (**XV**). Аналогично реагирует пропен-2-сульфохлорид (**XVI**) с образованием сразу 2-(1-фенил-1-прото-4-метил-1,2,3-триазолил-3)-этансульфокислоты (**XVII**). α-Бромэтиленсульфохлорид (**XVIII**) присоединяет 1 *экв* $C_6H_5N_3$ с образованием 1-фенил-4-бром-1,2,3-триазола (**XIX**) с одновременным отщеплением HCl и SO_2. Строение **XII—XV**, **XVII** и **XIX** подтверждено сопоставлением ИК-и УФ-спектров со спектрами модельных соединений. В качестве последних взяты: бромгидрат 1-фенил-1,2,3-триазола (**XX**), т. пл. 76—77° (из CH_3OH-этилацетата) (**XXI** — смесь), йодметилат, т. пл. 134,5—135,5° (из ацетона-этилацетата), и метансульфонат 1-фенил-3-метил-1,2,3-триазолия, т. пл. 148—149,5° (из **XXI**) и др. Подтверждением строения является также образование **XV** из **XX** и **Iа** при кипячении в C_6H_6. Эти р-ции интерпретируются как новые формы конъюгированного присоединения диполярной формы триазолина или триазола. При сульфировании пиразола 20%-ным олеумом (~100°, 5 час.) образуется пиразол-4-сульфокислота, выход 73%, т. пл. 345° (разл.; из воды). Для сопоставления **V** получен с выходом 3—4% при нагревании $CH_2{=}CH{-}CO\,NHNH_2 \cdot HBr$ (HCl). **VI** получен по ранее описанному методу (Lieser T., Kemmner K., Ber., 1951, **84**, 10), выход 72%, т. кип. 114—117°/0,2 *мм*; бромгидрат, т. пл. 168—169° (из сп.). Пропен-1-сульфохлорид (**XXII**) получен при действии $(C_2H_5)_3N$ на 2-хлорпропан-1-сульфохлорид при 25°, выход 80%, т. кип. 32—34°/0,3 *мм*, $n^{24,5}D$ 1,4775. Из **XXII**, $(C_2H_5)_3N$ и $(C_2H_5)_2NH$ (по 0,057 моля) в 75 *мл* эфира (т-ра не выше — 50°) получают **Iг**, выход 46%, т. кип. 72—74°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4661. **Iд** получают по ранее описанному способу (Whitmore W. F., Landau E. F., J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 1797) в р-ре абс. эфира, выход 58%, т. кип. 85—87°/0,5 *мм*, 95—99°/1,0 *мм*, $n^{25}D$ 1,4461. Из 1-хлорпропан-2-сульфохлорида и $(C_2H_5)_3N$ в эфире (прибавление при —25—20°) получают **XVI**, выход 50%, т. кип. 40—45°/1,5 *мм*, $n^{22}D$ 1,4729. Эквивалентное кол-во (ЭК) CH_2N_2 прибавляют к **Iа** в эфире, оставляют на 24 часа при ~20°, упаривают, получают **IIа**, выход 92%. К 0,147 моля **IIа** в 35 *мл* $CHCl_3$ прибавляют по каплям 0,0168 моля Br_2 в 10 *мл* $CHCl_3$, перемешивают 6 час., оставляют на 12 час., получают **V**, выход 32%, т. пл. 206—207° (из сп.). Фильтрат от **V** промывают водой, упаривают, получают **III**, выход 57%, т. пл. 112—113° (из бзл.-петр. эф.). ЭК CH_2N_2 прибавляют к **Iг**, оставляют на 4 дня при ~20°, упаривают, получают **IIг**, выход 99%. К **IIг** в $CHCl_3$ прибавляют по каплям ЭК Br_2 в $CHCl_3$, перемешивают 6 час., оставляют на 12 час. и выделяют **IV**, выход 57%, т. пл. 127° (возгонка 110°/0,1 *мм*; из CH_3CN-воды). Из ЭК CH_2N_2 и **Iб** в абс. эфире через 2 часа получают **IIб**, выход 13,3 *г*. Аналогично из **IIб** получают **VII**, выход 72%, т. пл. 257° (разл.; из CH_3OH-CH_3CN). Пиридиновая соль, т. пл. 169—170° (из CH_3OH-CH_3CN). Из ЭК CH_2N_2 и **Iд** в абс. эфире получают **IIд**, выход 95%, и из него — **VIII**, выход 53%, т. пл. 275° (разл., из CH_3OH-хлф.). Из **Iв** и 2 ЭК CH_2N_2 в эфире через несколько месяцев выделяют хлоргидрат **V**, выход 22%, т. пл. 199—200° (возгонка). К 0,0179 моля **Iв** в эфире прибавляют по каплям (1 час) при ~20° 0,009 моля CH_2N_2, р-р упаривают в вакууме, получают **IX**, выход 0,94 *г*, т. пл. 168—169° (разл.; из **XXI**). Р-р 0,74 *г* **IX** в 5 *мл* воды упаривают досуха, выход **X** 0,38 *г*, т. пл. 258—259° (разл.; из разб. CH_3OH). **VI** и **Iб** (по 0,01 моля) в 20 *мл* абс. спирта кипятят 2 часа, выход **XI** 29%, т. пл. 275° (разл.; из CH_3CN-воды). 0,0266 моля **Iа** и 0,0292 моля $C_6H_5N_3$ в 25 *мл* C_6H_6 кипятят 16 час. и упаривают, выход **XII** 31%, т. пл. 92,5—93,5° (из диоксана-воды). Из ЭК **XII** и Br_2 в $CHCl_3$ получают **XIII**, выход 12%, т. пл. 278° (разл.; из **XXI**). 0,05 моля **Iв** прибавляют порциями к 0,025 моля $C_6H_5N_3$ в 10 *мл* C_6H_6, оставляют на 5 час., выход **XIV** 98%, т. пл. 129—130° (из **XXI**). Р-р **XIV** в воде упаривают досуха, получают **XV** (внутренняя соль), выход 91%, т. пл. 215—216° (из **XXI**). 0,0085 моля **XVI** прибавляют порциями к 0,042 моля $C_6H_5N_3$ в 15 *мл* $CHCl_3$, кипятят 6 час., выход **XVII** (внутренняя соль) 45%, т. пл. 268° (разл.; из сп.). Из ЭК **XVIII** и $C_6H_5N_3$ в $CHCl_3$ (кипячение 1 час) получают **XIX**, выход 45%, т. пл. 121,5—122,5° (из разб. CH_3OH). Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 23701. М. Липькова

11752. Восстановление некоторых гидантоинов, барбитуратов и тиоурацилов с помощью алюмогидрида лития. Маршалл (Lithium aluminum hydride reduction of some hydantoins, barbiturates and thiouracils. Marshall Frederick J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3696—3697 (англ.)

Найдено, что даже избыток $LiAlH_4$ восстанавливает 5,5-дизамещ. гидантоины только до имидазолидинонов-2 $RR'CCH_2—NHCONH$ (**I**), барбитуровые к-ты до гексагидропиримидинонов-2 $RR'CCH_2NHCONHCH_2$ (**II**) и 2-тиоурацилы до 1,2,3,4-тетрагидропиримидинтионов-2 (**III**). Аналогично 5,5-дифенил-2-тиогидантоин дает 4,4-дифенилимидазолидинтион-2 (выход 53%, т. пл. 257—258° (из сп.)), а 5-этил-5-фенил-2-тиобарбитуровая к-та—5-этил-5-фенилгексагидропиримидинтион-2 (выход 47%, т. пл. 135—137° (из бзл.)). Не удалось провести р-цию с 5-этил-6-фенил- и 6-фенилурацилами, видимо, вследствие нерастворимости их в эфире. Все полученные соединения не показали заметной гипнотич. активности при испытании на крысах. К 0,3 моля $LiAlH_4$ в 600 *мл* абс. эфира порциями прибавляют 0,1 моля 5-*н*-пропил-5-фенилгидантоина, кипятят 30 час., прибавляют (~0°) 44 *мл* воды и 11 *мл* 15%-ного NaOH, осадок экстрагируют кипящим спиртом, из которого выделяют **I** ($R = C_6H_5$, $R' = н\text{-}C_3H_7$), выход 48%, т. пл. 207—209° (из сп.-петр. эф.). Аналогично (диалкилпроизводные экстрагируют C_6H_6) получены следующие **I** (перечисляются R,R', выход в %, т. пл. в °С (из бзл.-петр. эф.)): *n*-ClC_6H_4, CH_3, 57, 217—219 (из сп.); C_6H_5, C_6H_5, 38, 250—252 (из сп.); CH_3, *изо*-C_4H_9, 91, 99—101; CH_3, 3-бутенил (гидантоин получен с выходом 67%, т. пл. 119,5—120,5°), 69 (т. кип. 165—173°/0,4 *мм*), 74—77; CH_3 *н*-C_5H_{11}, 73 (т. кип. 164—165°/0,45 *мм*), 51—53; CH_3, *н*-C_9H_{19}, 92, 91—92; C_2H_5, C_2H_5, 59, 159—160; C_2H_5, *н*-C_4H_9 (гидантоин получен с выходом 68%, т. пл. 122—124°), 85, 73—75; C_2H_5, *изо*-C_5H_{11}, 71 (т. кип. 162—164°/0,25 *мм*), 88—90; *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, 82, 131—132; *изо*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, 63, 176—178. Из 0,4 моля $LiAlH_4$ и 0,1 моля 5-этил-5-фенилбарбитуровой к-ты (кипячение 44 часа) получают **II** ($R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5$), выход 44%, т. пл. 195—196,5° (из хлф.-петр. эф.). Аналогично получены следующие **II** (перечисление прежнее): C_2H_5, *изо*-C_5H_{11}, 63, 144—146; C_2H_5, 2-C_5H_{11}, 8, 124—126; $CH_2 = CH — CH_2$, 2-C_5H_{11}, 53 (т. кип. 195—200°/0,35 *мм*), 114—116. Из C_2H_5ONa (35,3 *г* Na и 600 *мл* абс. сп.), 65,5 *г* тиомочевины и 148 *г* $C_6H_5COCH(C_2H_5)COOC_2H_5$ получают (ср. Johnson T. B., Hemingway E. H., J. Amer. Chem. Soc., 1915, **37**, 378) 5-этил-6-фенил-2-тиоурацил, выход 49%, т. пл. 233—235° (из CH_3COOH), который с $LiAlH_4$ (3 моля) дает 5-этил-6-фенил-**III**, выход 23%, т. пл. 209—211 (из абс. сп.). Аналогично получен 6-фенил-**III**, выход 11%, т. пл. 200,5—201° (содержит 1 моль C_2H_5OH; из сп.); спирт удаляется при 150° в вакууме, т. пл. 204—204,5°. Из 0,3 моля $LiAlH_4$ и 0,2 моля 6-метил-4,5-дигидро-3(2H)-пиридазинона получают (кипение 30 час.) 3-метил-1,4,5,6-тетрагидропиридазин, выход 17%, т. кип. 100—101°/76 *мм*, $n^{25}D$ 1,4862.

Б. Дубинин

11753. Каталитическое гидрирование имидазолов с ароматическими заместителями. I. Циклогексил- и циклогексилфенилимидазолы. Шуберт (Zur katalytischen Hydrierung aromatisch substituierter Imidazole. I. Cyclohexyl- and Cyclohexyl-phenyl-imidazole. Schubert Hermann), J. prakt. Chem., 1956, 3, № 3—4, 146—152 (нем.)

Для целей идентификации частично или полностью гидрированных моно-, ди- и трифенилимидазолов синтезированы 4(5)-циклогексил-(I), 4,5-дициклогексил-(II), 2,4(5)-дициклогексил-(III) и 2,4,5-трициклогексил-(IV)-имидазолы, а также 2-фенил-4(5)-циклогексил-(V), 2-циклогексил-4(5)-фенил-(VI), 4(5)-фенил-5(4)-циклогексил-(VII), 2-циклогексил-4,5-дифенил-(VIII), 2-фенил-4,5-дициклогексил-(IX), 2,4(5)-дифенил-5(4)-циклогексил-(X) и 2,4(5)-дициклогексил-5(4)-фенил-(XI)-имидазолы. К смеси 66,5 *г* $ClCH_2COCl$, 55 *г* циклогексена и 300 *мл* циклогексана добавляют при —20° 140 *г* $AlCl_3$, медленно повышают т-ру до 60°, через 4 часа разлагают разб. HCl и эфиром извлекают ω-хлоргексагидроацетофенон (XII), выход 41%, т. кип. 54—58°/2 *мм*. 0,1 моля XII (или ω-бромгексагидроацетофенона (XIII)) кипятят с 15 *г* CH_3COOK в 150 *мл* CH_3OH 2 часа, отфильтровывают KCl (или KBr) и фильтрат обрабатывают далее по ранее описанному методу (Weidenhagen R., Herrmann R., Ber., 1935, 69, 1953), выход I 33%, т. пл. 98—99° (из петр. эф.); выход I при кипячении (2 часа) 8 *г* XII с 50 *мл* формамида (XIV) по описанному методу (РЖХим, 1954, 10539) 53%; пикрат I, т. пл. 157—158° (из разб. сп.). К 23 *г* раздробленного Na в 150 *мл* абс. эфира добавляют 71 *г* метилового эфира циклогексанкарбоновой к-ты в 250 *мл* абс. эфира так, чтобы поддерживать слабое кипение, и затем перемешивают 4 часа при ~20°, смесь вносят в 1 *л* воды, содержимое эфирного слоя (после отгонки эфира) нагревают в вакууме (120—140°, 20 мин.), выход додекагидробензоина (XV) 58%, т. пл. 44—45°. 0,1 моля XV обрабатывают (см. вторую ссылку) 100 *мл* XIV, формиат растворяют в 300 *мл* кипящей воды и добавляют NH_4OH, выход II 80%, т. пл. 254—255° (из хлорбензола). Из нитрила циклогексанкарбоновой к-ты получают хлоргидрат гексагидробензамидина (XVI), выход 60%, т. пл. 184—185°; пикрат, т. пл. 236—238° (из разб. сп.). 0,05 моля XIII кипятят 2 часа с 8 *г* CH_3COOK в 80 *мл* CH_3OH, фильтрат обрабатывают (см. первую ссылку) 6 *г* гексагидробензальдегида (XVII), добавляя во время нагревания 1,5 *г* NaOH в 10 *мл* воды, выход Cu-соли III 43%. 10,3 *г* XIII обрабатывают 22 *г* XVI по методу Кункеля (Ber., 1901, 34, 634), выход III в виде пикрата 78%, т. пл. 167—168° (из сп.). 0,05 моля XV обрабатывают 6 *г* $SOCl_2$, хлорид извлекают 50 *мл* эфира и после сушки и удаления эфира вводят в р-цию 22 *г* XVI и из вязкой смолы 30 *мл* диоксана извлекают IV, выход 28%, т. пл. 215—216° (из диоксана+возгонка в вакууме); пикрат, т. пл. 162—164° (из сп.). 0,2 моля XIII кипятят 2 часа с 32 *г* CH_3COOK в 150 *мл* CH_3OH, фильтрат обрабатывают 25 *г* C_6H_5CHO (см. первую ссылку), выход Cu-соли V 53%, с помощью H_2S выделяют V, т. пл. 181° (из бзл. или диоксана); выход V из XIII и хлоргидрата бензамидина (XVIII) (по Кункелю) 60%, из XII и XVIII — 40%; пикрат V, т. пл. 194—195° (из сп.). К кипящему р-ру 0,05 моля бензоилкарбинола в 500 *мл* CH_3OH добавляют 6 *г* XVII и р-р 16 *г* $(CH_3COO)_2$ Cu в 120 *мл* конц. NH_4OH и затем в течение 1 часа — 1,5 *г* NaOH в 10 *мл* воды, выход Cu-соли VI 48%; гидрат VI, т. пл. 86—92° (нерезко, из диоксана). При обработке 10 *г* ω-бромацетофенона 22 *г* XVI (по Кункелю) выделяют пикрат VI, выход 83%, т. пл. 190—192° (из сп.); сульфат, т. пл. 226—228° (из воды); гидрат хлоргидрата, т. пл. 109—110° (из воды); гидрат нитрата, т. пл. 83—86° (из воды). 6,6 *г* гексагидробензоина (XIX) обрабатывают 50 *мл* XIV, выход VII 62%, т. пл. 214—215° (из бзл. или диоксана); пикрат, т. пл. 186—187° (из сп.); гидрат хлоргидрата, т. пл. 113—116° (из воды); хлоргидрат, т. пл. 181—183°. Из 8,5 *г* бензоина с 6 *г* XVII получают Cu-соль VIII, выход 34%, т. пл. VIII 244° (из сп.); обрабатывая 11,5 *г* хлордезоксибензоина 22 *г* XVI, из $CHCl_3$-р-ра выделяют VIII с выходом 30%; пикрат, т. пл. 236—238° (из сп.). 11,3 *г* XV обрабатывают 6 *г* $SOCl_2$ и неочищ. хлорид вводят в р-цию с 24 *г* XVIII, выход IX 16%, т. пл. 237—238° (из сп.); пикрат, т. пл. 282° (разл.; из сп.). 4,4 *г* XIX обрабатывают 3 *г* C_6H_5CHO и получают Cu-соль X, выход 39%, т. пл. X 250—251° (из сп.); пикрат, т. пл. 227—229° (из сп.). Из 4,4 *г* XIX и 3 *г* XVII получают, добавляя 0,5 *г* NaOH в 3 *мл* воды, Cu-соль XI, выход 32%, т. пл. XI 202—204° (из сп.); пикрат, т. пл. 171—173° (из сп.). С. Гурвич

11754. 2-Меркаптоглиоксалины. Часть X. Ацилирование 2-меркаптоглиоксалинов. Лосон, Морли (2-Mercaptoglyoxalines. Part X. The acylation of 2-mercaptoglyoxalines. Lawson Alexander, Morley H. V.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1103—1108 (англ.)

2-Меркапто-4(5)-метил-(I) и 2-меркапто-1-метилглиоксалин (II) с $ClCOOC_2H_5$ (III) в нейтр. р-ре дают S-ацильные производные 2-этоксикарбонил-I (IV) и 2-этоксикарбонил-II (V). В присутствии основания I, II и 2-меркаптоглиоксалин (VI) ацилируются III к атому N с образованием I-этоксикарбонилпроизводных (VII—IX) соответственно, вероятно, в результате перегруппировки первоначально образующегося S-ацильного производного. Так, напр., IV и V в водн. р-ре в присутствии пиридина образуют соответственно VII и VIII. Аналогично из II с C_6H_5COOCl получают хлоргидрат 2-бензоилтио-II (X) и 3(1)-бензоил-1(3)-метил-2-тиоглиоксалон, т. пл. 102° (из сп.) Строение VII и IX подтверждено окислением соответственно в дисульфид (XI, XII), а для VII также метилированием в 1-этоксикарбонил-2-метилмеркапто-4(5)-метилглиоксалин (XIII), который при гидролизе этоксикарбонильной группы дает S-метилпроизводное (XIV), идентичное полученному прямым метилированием I. Нагревание VII при 140° в токе N_2 приводит к ранее известному 2-этилмеркапто-4(5)-метилглиоксалину (XV). Строение XV, как S-алкильного производного, подтверждено образованием 5(4)-бром-(XVI) и 5(4)-йод-2-этилмеркапто-4(5)-метилглиоксалина (XVII). С CH_2O II и VI дают соответственно 1(3)-оксиметил-3(1)-метил-2-меркаптоглиоксалон (XVIII) и 1,3-ди-(оксиметил)-2-меркаптоглиоксалон (XIX). При алкилировании II $ClCH_2COOC_2H_5$ и $ClCH_2COOH$ получают хлоргидраты 2-этоксикарбонилметилтио-(XX) и 2-карбоксиметилтио-1-метилглиоксалина (XXI). С 6 н. NaOH XI окисляется в ди-(4(5)-метилглиоксалинил-2)-дисульфоксид (XXII). Приготовлен ряд N-ацильных производных II для испытания в качестве возможных антицитовидных в-в. Показания УФ-спектров недостаточны для подтверждения N- и S-ацилирования 2-меркаптоглиоксалинов: так. для XIV $\lambda_{макс}$ 2500 A; I, XVIII и XIX 2600—2670 A; VII 3090 A и VIII 3040 A. В случае VIII возможной причиной смещения максимума от 2600 до 3040 A является введение этоксикарбонильной группы, а для VII — образование внутримолекулярной водородной связи, что подтверждает показание ИК-спектра (5,65 и 5,74 μ). 0,05 моля I в 20 *мл* пиридина охлаждают льдом, прибавляют по каплям (10 мин.) 0,055 моля III, через 20 мин. прибавляют 4,2 *г* $NaHCO_3$ в 30 *мл* воды, выход VII 7,2 *г*, т. пл. 121° (из воды). Аналогично получают IX, выход 75%, т. пл. 119—120° (из этилацетата). К 5,7 *г* I в 100 *мл* спирта прибавляют 6,0 *г* III, оставляют на 12 час., упаривают при ~ 20°, получают IV, выход пикрата 14,5%, т. пл. 89—92° (из воды). К 0,018 моля

40 *мл* CH_3COOH при 0° прибавляют 2 *мл* конц. HNO_3 за 30 мин., затем 30 *мл* воды и Na_2CO_3 до pH 7, выход **XI** 3 *г*, т. пл. 139—139° (из разб. сп.). Аналогично получают **XII**, т. пл. 153° (из разб. сп.). 1,1 *г* **XI** прибавляют к 12 *мл* 6 н. NaOH, оставляют на 12 час., нейтрализуют 6 н. HCl, выход **XXII** 0,8 *г*, т. пл. 250—254°. Р-р **I** и CH_3J (по 0,05 моля) в спирте через 2 часа упаривают в вакууме, прибавляют р-р K_2CO_3 до pH 10, охлаждают до 0°, выход **XIV** 3,3 *г*, т. пл. 82—83° (из воды). Аналогично из **VII** (12 час., pH 7) получают **XIII**, выход 2,5 *г*, т. пл. 46° (из разб. сп.). 2,8 *г* **XV** в 10 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 5 *г* J_2 (~20°, 0,5 часа) и выделяют **XVII**, выход 19%, т. пл. 166—167° (разл., из разб. сп.); **XVI**, т. пл. 181—182° (разл.); **VIII**, выход 95%, т. пл. 121—122° (из сп.); пикрат **V**, т. пл. 94—96° (разл.); 1(3)-метоксикарбонил-3(1)-метил-2-тиоглиоксалон, выход 90%, т. пл. 135° (из сп.). $ClCOOCH_2C_6H_5$ прибавляют к р-ру **II** в 4 н. NaOH при 0°, получают 1(3)-бензоилоксикарбонил-3(1) - метил-2-тиоглиоксалон, выход 40%, т. пл. 91—92° (из бзл.-петр. эф.). К 0,01 моля **II** в 10 *мл* 2-пиколина прибавляют 0,01 моля 2-фенилоксалзолона-5, через 24 часа выливают на лед, отфильтровывают 1(3)-гиппуроил-3(1)-метил-2-тиоглиоксалон, т. пл. 175° (из этилацетата). **II** и C_6H_5COCl (по 0,01 моля) в C_6H_6 нагревают при 100°, получают **X**, т. пл. 183° (из сп.). $ClCH_2COOC_2H_5$ и **II** в спирте (100°, 30 мин.) дают **XX**, т. пл. 99° (из сп.-эф.); **XXI**, т. пл. 162° (из сп.). 1 *г* **II** и 6 *мл* 50%-ного CH_2O нагревают (~100°, 1 час), прибавляют 20 *мл* спирта, нагревают еще 1 час, выход **XVIII** 0,6 *г*, т. пл. 115—118° (из сп.). Аналогично получают 4(5)-этоксикарбонил-1-оксиметил-2-меркаптоглиоксалин, выход 73%, т. пл. 138—139° (из воды). 0,5 *г* **VI** и 5 *мл* 40%-ной CH_2O (~ 100°, 0,5 часа) дают **XIX**, т. пл. 129° (из сп.). Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 1077. М. Линькова

11755. Синтез некоторых новых соединений гидантоина. Лампсон, Сингер (The synthesis of some new hydantoin compounds. Lampson George P., Singher Heron O.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 684—685 (англ.)

С целью, получения в-в, обладающих высокой фунгицидальной активностью и низкой токсичностью, действием Cl_3CSCl в р-ре NaOH на гидантоины или 1-ацилгидантоины RR′CCONHCONCOR″ (**I**), согласно ранее описанному методу (Kittleson, Yowell, пат. США 2553771), синтезированы 3-трихлорметилтиогидантоины общей ф-лы RR′CCON($SCCl_3$)CON—R″ (**II**). К охлажд. р-ру 0,02 моля гидантоина в 10 *мл* пиридина медленно прибавляют 0,02 моля хлорангидрида к-ты, кипятят 20—30 мин. и выливают на лед. Получены следующие **I** (перечисляются R, R,′R″, т. пл. в °C): C_6H_5, C_6H_5, CH_3, 217; C_6H_5, C_6H_5, *н*-C_3H_7, 163; C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5, 247; CH_3, $C_2H_5OOCCH_2$, CH_3, 75—77. Получены следующие **II** (перечисление прежнее): CH_3, $(CH_3)_3C$, H, 213; CH_3, 3-метилбутен-2-ил, H, 158—159; CH_3, $C_2H_5OOCCH_2$, H, 173; CH_3, $HOOCCH_2$, H, 189—190; CH_3, $HOOCCH_2CH_2$, H, 153; $(CH_3)_3C$, $HOOCCH_2$, H, 234; C_5H_{11}, $C_2H_5OOCCH_2$, H, 124—125; C_2H_5, *изо*-C_3H_7, H, 182; 2,6-диметилгептен-6-ил, H, H, 99—100; C_6H_5, C_6H_5, H, 176; C_6H_5, C_6H_5, CH_3CO, 145 — 147; C_6H_5; C_6H_5, $CH_3CH_2CH_2CO$, 114; CH_3, $C_2H_5OOCCH_2$, CH_3CO, 63—66. Б. Дубинин

11756. О получении производных фенилтиогидантоина из глутамина, S-карбоксиметилцистеина и цистеиновой кислоты. Эдман, Лаубер (Note on the preparation of phenyl thiohydantoins from glutamine, S-carboxymethyl cysteine and cysteic acid. Edman Pehr, Lauber Konrad), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 3, 466—467 (англ.)

Описан синтез 5-замещ. производных 3-фенил-2-тиогидантоина из α-аминокислот по схеме: $RCH(NH_2)$-COOH → RCH ($NHCSNHC_6H_5$)COOH→ RCHNHCSN-(C_6H_5)CO (**I**). Суспензию 1,46 *г* L-глутамина в 30 *мл* смеси пиридина и воды (3 : 2) подщелачивают 1 н. NaOH до pH 8,6, вносят при размешивании 5 *мл* C_6H_5NCS (**II**) (непрерывно добавляя NaOH для поддержания значения pH на указанном уровне), через 2 часа обрабатывают 3 раза равными объемами C_6H_6, водн. р-р подкисляют 4 н. HCl до pH 1 и оставляют на ~12 час. при ~ 20°, получают **I** ($R=CH_2CH_2CONH_2$), выход 1,9 *г*, т. пл. 201—211° (разл., из лед. CH_3COOH). При аналогичной р-ции L-цистеиновой к-ты (1,7 *г*) и **II** (4 *мл*), в которой вместо NaOH применяют KOH, подкисленный р-р, после стояния ~12 час. при ~20°, подщелачивают 1 н. KOH до pH 4,2, упаривают в вакууме досуха, высушивают над P_2O_5, извлекают водн. ацетоном, вытяжку упаривают в вакууме, прибавляют ацетон, осадок (2,2 *г*) растворяют в небольшом кол-ве воды, добавляют KOH до pH 5 и осаждают спиртом; получают **I** ($R = CH_2SO_3K$), т. пл. 193—197° (разл., из водн. сп.; высушено в вакууме над P_2O_5 при 110°). При р-ции S-карбоксиметилцистеина (1,79 *г*) и **II** (4 *мл*), осуществляемой в условиях, близких к указанным выше, после 3-кратной обработки C_6H_6, подкисляют до pH 2,7, извлекают 90 *мл* этилацетата, вытяжку упаривают в вакууме (при т-ре не > 30°), прибавляют 20 *мл* воды и 1 н. NaOH до pH 8, фильтруют, фильтрат обрабатывают 30 *мл* этилацетата, водн. р-р подкисляют 4 н. HCl до pH 2 и оставляют на 24 часа; получают **I** ($R = CH_2SCH_2COOH$), выход 1,8 *г*, т. пл. 164° (из смеси сп.-петр. эф.). А. Травин

11757. Некоторые 2,6-диамино- и 2-амино-6-оксипроизводные 5-арил-4,5-дигидропиримидинов. Новый синтез 4-алкил-5-арилпиримидинов. Хитчингс, Расселл, Уиттакер (Some 2 : 6-diamino- and 2-amino-6-hydroxy-derivatives of 5-aryl-4 : 5 dihydropyrimidines. A new synthesis of 4-alkyl-5-arylpyrimidines. Hitchings George H., Russel Peter B., Whittaker Norman), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 1019—1028 (англ.)

Синтезированы производные 2,4-диамино-5-арил-5,6-дигидропиримидина $N = C(NH_2)N = CR — CH(R′—CR''_2$ (**Iа**; $R = NH_2$) и (**IIа**; $R = NH_2$) путем взаимодействия $R′CH_2CN$ (**III**) с различными кетонами и конденсации полученных при этом $R′C(CN) = CR''_2$(**IV**) и $R′C(CN) = = C — CH_2(CH_2)_nCH_2$ (**V**) с гуанидином (**VI**). Результаты р-ции **VI** с **V**, в которых $R′ = n$-ClC_6H_4 и n =2—5 зависят от величины алканового цикла: максим. выход **IIа** получают при n=3. Рассмотрен вероятный механизм этой зависимости. С **IV**, содержащими *n*-ClC_6H_4 в α-положении, **VI** совсем не реагирует в том случае, если $R″ = C_6H_5$, не легко образует **Iа**, если R″ = алкил. **Iа** и **IIа** легко гидролизуются минер. к-тами с образованием 4-оксипроизводных (**Iб** и **IIб**; R = OH). **Iб**, кроме того, получают при конденсации **VI** с $C_2H_5CH = C(C_6H_4Cl$-$n)CN$ (**IVа**), $CH_2 = C(C_6H_4Cl$-$n)CN$ (**IVб**) и $C_6H_5CH=C(C_6H_5)CN$ (**IVв**), так как в этих случаях р-ция сопровождается выделением NH_3, а также при конденсации **VI** с смесями соответствующих **III** и альдегидов. При нагревании некоторых **Iб** с S происходит дегидрирование и образование $N = C(NH_2)N= = C(OH)CR′ = CR″$ (**VII**), которые могут быть превращены (через 4-хлор- или 4-меркаптопроизводные)

в диамины $N = C(NH_2)N = C(NH_2)CR' = CR''$ (VIII), напр., из **VII** ($R' = C_6H_4Cl$-*n*; $R'' = C_2H_5$) (**VIIa**) получают дараприм (**VII**, $R' = C_6H_4Cl$-*n*; $R'' = C_2H_5$) (**VIIIa**). Сообщается, что **IIa** не обладают антималярийной активностью. **Ia** ($R' = C_6H_3Cl_2$-3,4; $R'' = CH_3$) активен против *Entamoeba histolytica* в дозе 125 *мг/кг* (на крысах). Смесь **III** и кетона (по 1 молю) кипятят 30 мин. с р-ром 1 моля C_2H_5ONa в 6—7 молях абс. спирта разбавляют водой и извлекают эфиром при pH 5—6 (H_2SO_4). Полученные **IV** или **V** могут быть очищены кристаллизацией (метод А), а также перегонкой в вакууме и пропусканием р-ра в петр. эфире через колонку с Al_2O_3, с последующей кристаллизацией (метод Б) или вторичной перегонкой (метод В). Перечислены R′ и R″ (для **IV**) или R′ и *n* (для **V**), метод очистки, выход в %, т. пл. или т. кип. в °C: C_6H_4Cl-*n*, CH_3, В, 42, 162—164/12 *мм*; C_6H_4Cl-*n*, C_2H_5, В, 33, 162—169/8 *мм*; 3,4-$C_6H_3Cl_2$, CH_3, А, 78, 106—107 (из сп.); 3,4-$C_6H_3Cl_2$, C_2H_5, Б, 21, 47—49 (из CH_3OH); C_6H_4Cl-*n*, C_6H_5, А, 15, 143—144 (из сп.); C_6H_4Cl-*n*, 2, А, 31, 75—76 (из сп.); C_6H_4Cl-*n*, 3, Б, 37, 43—44 (из CH_3OH); C_6H_4Cl-*n*, 4, А, 53, 117—118 (из сп.); C_6H_4Cl-*n*, 5, Б, 21, 63—64 (из CH_3OH); 3,4-$C_6H_3Cl_2$, 2, А, 55, 81—82 (из сп.); 3,4-$C_6H_3Cl_2$, 3, Б, 45, 64—65 (из CH_3OH); *n*-$CH_3OC_6H_4$, 3, В, 15, 128/0,05 *мм*. Синтезирован также из *n*-$ClC_6H_4 — CH_2CN$ 1-(*n*-хлорфенилцианметилен)-3-метилциклогексан (метод В), выход 50%, т. кип. 133—134°/0,17 *мм* (вероятно смесь *цис*- и *транс*-изомеров). Исследованы УФ-спектры приведенных **IV** и **V**. Кипятят 1 моль **V** с 1,1 моля **VI** (0,8 н. р-р в спирте) 18 час., разбавляют 3 объемами воды, добавляют петр. эфир или C_6H_6, через 3 часа отделяют **IIa** и кристаллизуют из CH_3OH (*n* = 3,4,5); в случае *n* = 2 осаждают **IIa** в виде нафталин-α-сульфоната (в разб. спирте) или хлоргидрата (в ацетоне). **IIa** получают также кипячением **III**, **VI** и кетона (по 1 молю) 3 часа. Перечислены R′, *n*, выход в %, т. пл. в °C (разл.): C_6H_5, 3, —, 135; C_6H_4Cl-*n*, 2, 88, 153, т. пл. соли с 2-$C_{10}H_7SO_3H$, 246—247°; C_6H_4Cl-*n*, 3, 94, 157—159 (из CH_3OH); C_6H_4Cl-*n*, 4, 75, 179—181; C_6H_4Cl-*n*, 5, 39, 181—182°; 3,4-$C_6H_3Cl_2$, 2, —, хлоргидрат, т. пл. 186—188° (из воды); 3,4-$C_6H_3Cl_2$, 3, 52, 166—167 (из CH_3OH); 2,4,5-$C_6H_2Cl_3$, 3, 45, 218—219 (из CH_3OH); *n*-$CH_3OC_6H_4$, 3, —, 164—165; синтезированы также 2,6-диамино-5-*n*-хлорфенил-4,5-дигидропиримидин-4-спиро-(3-метилциклогексан), т. пл. 161—163° (из CH_3OH) и 4-метилциклогексановое производное, т. пл. 166—168° (из CH_3OH). Аналогично из **IV** и **VI** (кипячение 24 часа) получают **Ia**. Их выделяют из р-ра после отгонки спирта при 40° в виде смол, которые растворяют в сухом ацетоне и конц. HCl осаждают хлоргидраты **Ia** (0°, pH 5—6), выход 80—85%. Перечислены R′ и R″, т. пл. (разл.): C_6H_4Cl-*n*, CH_3, 244—245°; C_6H_4Cl-*n*, C_2H_5, 172° (из воды), соль с β-$C_{10}H_7SO_3H$, т. пл. 244—245° (из сп.); 3,4-$C_6H_3Cl_2$, CH_3, 278—280° (из воды); 3,4-$C_6H_3Cl_2$, C_2H_5, 180° (из воды). Путем кипячения **Ia** и **IIa** в 10-кратном кол-ве разб. CH_3COOH (1 : 3) с конц. HCl (1/2 кол-ва CH_3COOH) и последующей обработкой щелочью получены с высокими выходами следующие **Iб** и **IIб** (перечисляются R′ и R″ (для **Iб**), или R′, *n* (для **IIб**), т. пл. в °C (разл.): C_6H_4Cl-*n*, CH_3, 245—247 (из воды); C_6H_4Cl-*n*, C_2H_5, 246—248 (из воды); C_6H_5, 3, 307 (из водн. CH_3OH); C_6H_4Cl-*n*, 2, 286° (из водн. CH_3OH); C_6H_4Cl-*n*, 3, 307° (из CH_3OH); C_6H_4Cl-*n*, 4, 301—302° (из CH_3OH); 3,4-$C_6H_3Cl_2$, 2, 225—227 (хлоргидрат из разб. HCl); 3,4-$C_6H_3Cl_2$, 3, 316—317° (из CH_3OH). Из CH_3CH_2CHO (**IX**) и *n*-$ClC_6H_4CH_2CN$ получен (см. Murray, Cloke, J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 2014) **IVa**, при обработке спиртом отделяют полимер с т. пл. 145° (из эф. и петр. эф.); из спирт. фильтрата получают неочищ. мономер. Методом, описанным ранее (Wolker, пат. США 2478990), получают **IVб**, т. кип. 97°/0,25 *мм* (содержит примесь димера). 2-амино-5-*n*-хлорфенил-4-этил-4,5-дигидро-6-оксипиримидин (**X**) получен кипячением (10 час.) р-ра 5,9 *г* **VI** в 100 *мл* спирта с 10 *г* **IVa**, выход 7 *г*, т. пл. 275° (из сп.), или из 15 *г* **III** ($R' = C_6H_4Cl$-*n*) и 5,8 *г* **IX** с р-ром 5,9 *г* **VI** в 150 *мл* спирта (1 час при 0°, 2 часа при 30°, 3 часа при кипении), выход 10 *г*. Из **X** нагреванием с 2 ч. S 4 часа (180—190°) в экстрагирования S с помощью CS_2 получен **VIIa**, выход 70%, т. пл. 270°; 2-ацетильное производное имеет т-ру плавления 263 — 264°; **VIIa** образуется также при нагревании 5 час. 12 *г* **VIIIa** с 100 *мл* конц. HCl и 10 *мл* воды, выход 2,7 *г*. Из 10 *г* **IVв** и 2,9 *г* **VI** в 50 *мл* спирта (кипячение 12 час.) получают 6,7 *г* 2-амино-4,5-дигидро-6-окси-4,5-дифенилпиримидина, т. пл. 285—286° (из сп.). Из 30 *г* **III** ($R' = C_6H_4Cl$-*м*), 11,6 *г* **IX**, 11,8 *г* **VI** в 200 *мл* спирта (~20°, 2 часа и кипячение 12 час.) получают 17 *г* 2-амино-5-*м*-хлорфенил-4-этил-4,5-дигидро-6-оксипиримидина, т. пл. 229—230°. Аналогично получают 5-(3,4-дихлорфенол)-производное (кипячение 5 час.), т. пл. 242°. Аналогично **VIIa** получены 2-амино-4-окси-5,6-дифенилпиримидин, т. пл. 319°; **VII** ($R' = C_6H_4Cl$-*n*; $R'' = H$), т. пл. 320° (разл.; из сп.) и 2-амино-5-(3,4-дихлорфенил)-4-этил-6-оксипиримидин (N-ацетильное производное. выход 42%, т. пл. 261°). Нагревают 10 *г* **X** с 25 *г* P_2S_5 в 70 *мл* тетралина (2 часа, 170—175°), выделяют 5,1 *г* 2-амино-5-*n*-хлорфенил-4-этил-6-меркаптопиримидина (**XI**), т. пл. 231° (из бзл.), который получают в тех же условиях из **VIIa**. При 190° эти р-ции приводят к 5-*n*-хлорфенил-4-этил-2,6-димеркаптопиримидину (**XII**), выход 2,7 *г*, т. пл. 317° (из бзл.), и малому кол-ву **XI**. При нагревании 2,5 *г* **XI** с 50 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в спирте (16 час., 180°) получают 1 *г* **VIIIa** с т. пл. 235° (из сп.) и 1,1 *г* исходного **XI**. Из 1 *г* **XII** и 20 *мл* конц. р-ра NH_4OH (8—10 час., 155°) образуется 4-амино-5-*n*-хлорфенил-6-этил-2-меркаптопиримидин (**XIII**), выход 0,8 *г*, т. пл. 326° (разл., из $C_2H_5OCH_2OH_2OH$). При подкислении щел. фильтрата выпадает 0,2 *г* **XI**, т. пл. 215°. Р-р 1,3 *г* **XI** в 20 *мл* CH_3OH с 5 *мл* 2 н. NaOH метилируют 1 *мл* CH_3J (8—10 час., 20—25°), выделяют S-метилпроизводное (выход 1,2 *г*, т. пл. 196° (из CH_3OH)), которое (0,45 *г*) в 50 *мл* спирта кипятят с 2 *г* скелетного Ni и 0,3 *г* Na_2CO_3 4 часа, получают 2-амино-5-хлорфенил-6-этилпиримидин, т. пл 168° (из эф. + петр. эф.), т. пл. пикрата 192—193° (из сп.). Аналогично из **XIII** получают S-метилпроизводное, т. пл. 156° (из бзл. + петр. эф.), а из него 4-амино-5-хлорфенил-6-этилпиримидин, т. пл. 145° (из эф. + петр. эф.). Е. Головчинская

11758. Синтез некоторых метаболитных аналогов пиримидина. **Улбрихт, Прайс** (The synthesis of some pyrimidine metabolite analogs. Ulbricht T. L. V., Price Charles C.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 5, 567—571 (англ.)

Для микробиологич. исследования в качестве метаболитных антагонистов (пурин, витамин B_{12}, тимин) синтезированы некоторые три- и тетразамещ. пиримидины. 4-амино-5-оксиметил-2-метилтиопиримидин (**I**) обладает интересной биологич. активностью. Улучшен синтез 5-оксиметилцитозина (**II**). К р-ру C_2H_5ONa (9,2 *г* Na в 250 *мл* абс. спирта) прибавляют 33,4 *г* тиомочевины (**III**) и 67,5 *г* этилового эфира этоксиметиленциануксусной к-ты, кипятят 6 час., прибавляют 750 *мл* воды, подкисляют CH_3COOH, нагревают до кипения, получают 4-амино-5-карбэтокси-2-меркаптопиримидин (**IV**), выход 78%, т. пл. 260—262° (из 50%-ной CH_3COOH); из охлажд. фильтрата выделяют 5-циан-4-окси-2-меркаптопиримидин, выход 4,4%, т. пл. 265° (разл.; из 10%-ной CH_3COOH). 10,8 *г* 86%-ного KOH в

150 *мл* воды и 30 *г* **IV** нагревают, прибавляют 20 *г* $(CH_3)_2SO_4$ (~60°), подщелачивают, выделяют 4-амино-5-карбэтокси-2-метилтиопиримидин (**V**), выход 79%, т. пл. 130—131° (из разб. CH_3COOH); фильтрат подкисляют CH_3COOH, выделяют 4-амино-2-метилтиопиримидинкарбоновую-5 к-ту, выход 12%, т. пл. 220—230° (из водн. CH_3COOH), которую также получают из **V**. Из 10 *г* **V** и 2,8 *г* $LiAlH_4$ в 600 *мл* абс. эфира (кипятят 3 часа) выделяют **I**, выход 85%, т. пл. 126—127°. 35 *мл* лед. CH_3COOH, насыщ. HBr, и 2,4 *г* **I** в 130 *мл* CH_3COOH нагревают (~100°, 2 часа), выделяют бромгидрат 4-амино-5-бромметил-2-метилтиопиримидина (выход 97%), растворяют в абс. спирте, прибавляют C_2H_5ONa (из 300 *мг* Na в спирте), отфильтровывают NaBr, кипятят с 1,16 *г* **III** 2 часа, отгоняют спирт, остаток кипятят 30 мин. с 20 *мл* воды и 1,2 *г* NaOH, нейтрализуют CH_3COOH, экстрагируют эфиром 1,1 *г* 4-амино-5-этоксиметил-2-метилтиопиримидина, т. пл. 101—105° (из петр. эф.). 1 *г* **I** и 20 *мл* HCl (10 : 1) кипятят 4 часа, подщелачивают NaOH, упаривают, получают **II**, выход 69%. 4 *г* **IV**, 2 *г* $ClCH_2COOH$ в 30 *мл* воды и 10 *мл* CH_3COOH кипятят, упаривают досуха, получают 6 *г* 4-амино-5-карбэтоксипиримидинтиогликолевой-2 к-ты, т. пл. 185—191° (разл.). 4 *г* **I**, 2 *г* $ClCH_2COOH$ в 25 *мл* воды и 5 *мл* CH_3COOH кипятят, прибавляют 30 *мл* конц. HCl, кипятят 10 мин., выделяют 1,78 *г* 4-амино-5-карбэтокси-2-оксипиримидина, т. пл. 278—282° (из воды), и 1,67 *г* 4-амино-2-оксипиримидинкарбоновой-5 к-ты, т. пл. 250° (разл.; осаждают CH_3COOH из аммиачного р-ра). К р-ру 4,3 *г* 2,4-диамино-6-оксипиримидина (**VI**) (получен по методу, описанному ранее Traube W., герм. пат. 134,984, выход 90%, т. пл. 286° (разл.; из воды)) в 75 *мл* лед. CH_3COOH и 12,2 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ прибавляют р-р 4,8 *г* Br_2 в 30 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают 1 час и выделяют 2,4-диамино-5-бром-6-оксипиримидин, выход 88%, т. пл. 255° (разл.; из воды). Аналогично из 4-амино-6-метокси-2-метилтиопиримидина (выход 90%, т. пл. 144° (из CH_3OH)) получают 4-амино-5-бром-6-метокси-2-метилтиопиримидин, выход 77%, т. пл. 135—136° (из CH_3OH). К р-ру 2 *г* **VI** в 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 0,98 *мл* HNO_3 в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, нагревают до кипения, выделяют 1,4 *г* 2,4-диацетиламино-6-оксипиримидина. 15,8 *г* 2,4-диамино-6-этоксипиримидина (выход 63%, т. пл. 165—168° (из сп.)) в 110 *мл* воды и 3,2 *мл* CH_3COOH нагревают до 80°, прибавляют (15 мин.) 6 *г* $NaNO_2$ в в 20 *мл* воды, выделяют 2,4-диамино-6-этокси-5-нитрозопиримидин, выход 80%, т. пл. 225° (разл.; из абс. сп.) 17 *г* 2,4-диамино-5-нитрозо-6-оксипиримидина в 175 *мл* воды и 17 *г* NaOH прибавляют к р-ру 66 *г* $Na_2S_2O_4$ в 200 *мл* воды при 80—95°, выделяют 11,3 *г* 6-окси-2, 4, 5-триаминопиримидина (**VII**); сульфат, выход 20,4 *г*. 2 *г* **VII** и 20 *г* $ClCH_2COOH$ нагревают (125°, 40 мин.), нейтрализуют NH_4OH, получают 5-хлорацетамидо-2,4-диамино-6-оксипиримидин, выход 80%. Получены следующие замещ. пиримидины (перечисляются заместители, выход в %, т. пл. в °С): 2-NHCN, 4-NH_2, 6-OH, 90,—; 2-NHCN, 4-NH_2, 5-NO, 6-OH, 81,—; 2-SH, 4-NH_2, 6-OH, 98,—; 2-SCH_3, 4-NH_2, 6-OH, 83, 267 (разл., из воды); 2-SCH_3, 4-NH_2, 6-Cl, 69, 132 (из CH_3OH); 2-SCH_3, 4-NH_2, 5-NO, 6-OH, 90, (255 разл., из лед. CH_3COOH); 2-NH_2, 4-OH, 6-OH, 85,—; 2-NH_2, 4-Cl, 6-Cl, 32, 220 (из бзл.); 2-NH_2, 4-NH_2, 6-Cl, 73, 195—197 (из воды). Ю. Розанова

11759. Синтезы пиримидин-5-илсульфидов и дисульфидов. Часть II. Баркер, Лути (The synthesis of pyrimidin-5-yl sulphides and disulphides. Part II. Barker G. R., Luthy Nydia G.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 917—921 (англ.)

Для биологич. испытания из 6-амино-5-бромурацила (**I**) и 1-метил-**I**-(**II**) с Na_2S_2 синтезированы ди-(6-амино-2.4-диоксипиримидин-5-ил)-дисульфид (**III**) и ди-(гексагидро-6-имино-1-метил-2,4-диоксопиримидин-5-ил) - дисульфид (**IV**) соответственно. Попытка приготовить несимметричные сульфиды при взаимодействии 6-меркаптопурина (**V**) с **I** и **II** привела соответственно к **III** и **IV** и лишь в первом случае в небольших кол-вах был выделен 6-амино-2,4-диоксипиримидин-5-илпурин-6-илсульфид (**VI**). Образование **III** и **IV** при этом, вероятно, происходит в результате разрыва в **VI** S-связи, в котором $C_{(6)}$-атом пуринового остатка является частью тиоамидной системы. **II** получают при бромировании 6-амино-1-метилурацила (**VII**); при этом образуется также 5,5-дибромгексагидро-6-имино-1-метил-2,4-диоксопиримидин (**VIII**), который с $CS(NH_2)_2$ дает 5-амидинотиогексагидро-6-имино-1-метил-2,4-диоксипиримидин (**IX**). Приведены данные УФ-спектров **II**, **III**, **IV** и **VI**. Р-р Na_2S_2 (из 2,32 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ и 0,28 *г* S) в 150 *мл* горячего спирта прибавляют к 1,65 *г* **I** в 4,8 *л* кипящего спирта, кипятят 8 час., оставляют на 12 час. при ≅ 20°, осадок растворяют в 15 *мл* 0,1 н. NaOH, фильтрат подкисляют 1 н. HCl до pH 2, получают **III**, выход 1,84 *г*, не плавится $<350°$. 2 *г* Br_2 прибавляют по каплям к 5,6 *г* **VII** в 75 *мл* воды, перемешивают 12 час. при ≅20°, осадок растворяют со спиртом, получают 2 *г* **II**, т. пл. 278—280° (из воды). Из маточного р-ра при упаривании в вакууме досуха получают 2,8 *г* **VIII** (из 30%-ного сп.), сублимируется при 100—101°. 0.44 *г* **II** в 200 *мл* спирта обрабатывают 15%-ным р-ром Na_2S_2 в 150 *мл* спирта, как описано для **III**, получают 0,51 *г* **IV**, не плавится $< 350°$. 0,065 *г* $CS(NH_2)_2$ в 15 *мл* спирта постепенно прибавляют к 0,34 *г* **VIII** в 15 *мл* спирта, кипятят 1 час, оставляют на 12 час. при ≃ 20°, получают **IX**, возгоняется ~180°, не плавится $<350°$ (из 50%-ного сп.). 0,155 *г* **V** в 100 *мл* теплого спирта прибавляют к кипящему р-ру 0,2 *г* **I** в 500 *мл* спирта, кипятят 24 часа, упаривают до 300 *мл*, отфильтровывают **III**, выход 0,07 *г*. Фильтрат упаривают до 100 *мл*, получают 0,022 *г* **VI**, не плавится $<350°$ (переосаждением из 1 н. р-ра NaOH). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 37326. М. Линькова

11760. Об алкиламинокетонах. Хиндерлинг, Прейс, Эрленмейер (Über α-Alkylamino-ketone. Hinderling R., Prijs B., Erlenmeyer H.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 6, 1415—1420 (нем.)

С целью проверки биологич. активности производных дигидропиразина получены α-алкиламинокетоны типа RCHNHR′COR″, где $R = (CH_3)_2CHCH_2$, $R' = R'' = CH_3$ (**I**); $R = (CH_3)_2CH$, $R' = R'' = CH_3$ (**II**); $R = R'' = C_6H_5$, $R' = CH_3$ (**III**); $R = R'' = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$ (**IV**). Последние способны легко превращаться в дигидропиразины, причем р-ция обратима. **II** получен как р-цией Дакин — Веста из D,L-N-метилвалина (**V**), так и взаимодействием 3-бром-4-метилпентанона-2 (**VI**) с метиламином. Смесь 550 *мл* 33%-ной CH_3NH_2 и 194 *г* α-бромиэокапроновой к-ты выдерживают неделю в закрытом сосуде, упаривают в вакууме, охлаждают до 0°, получают D-L-N-метиллейцин (**VII**), который очищают переосаждением из горячей воды при 50° ацетоном, выход 39% (сублимируют при 300°). 30 *г* **VII** кипятят 10 час. при 130° с 100 *мл* абс. пиридина и $(CH_3CO)_2O$, упаривают в вакууме, охлаждают, добавляют насыщ. р-р $NaHCO_3$ до щел. р-ции и извлекают эфиром D, L-3-ацетил-N-метиламино-5-метилгексанон-2 (**VIII**), выход 10,2%, т. кип. 82—84°/0,9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4620; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 142—143°. При замене пиридина γ-пиколином кол-во перегоняющихся продуктов р-ции поднимается с 23,5% до 36%. 7 *г* **VIII** кипятят с 30 *мл* 10%-ной HCl 2 часа, упаривают, подщелачивают конц. KOH и извлекают эфиром. Выход **I** 2 *г*, т. кип. 66—67°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4300; при хранении самопроизвольно конденсируется; хлоргидрат, т. пл. 126—127° (сп. + эф.), кислый оксалат, т. пл.

139—141° (разл., из сп. + эф.). Смесь 3 *л* 33%-ного CH_3NH_2 и 493 *г* α-бромизовалериановой к-ты оставляют на неделю, затем упаривают в вакууме до 1,2 *л*, отфильтровывают **V** и фильтрат упаривают до 400 *мл*. Выход чистого **V** 40% (сублимируют при 300°). К смеси 352 *г* метилизобутилкетона, 240 *г* H_2O и 55,2 *г* $KClO_3$ добавляют 320 *г* Br_2 (6 час.) и нагревают до 40—60°, через 12 час. отделяют масло, обрабатывают суспензией MgO, выход **VI** 27%, т. кип. 78°/38 *мм*, $n^{20}D$ 1,4603. 17,9 *г* **VI** добавляют по каплям к 80 *г* конц. HNO_3 нагревают 1 час, выливают на лед и экстрагируют эфиром; т. кип. α-бромизовалериановой к-ты 80—85°/0,4 *мм*, т. пл. 43°. Аналогично **VIII** из 30 *г* **V**, 100 *мл* абс. C_6H_5N и $(CH_3CO)_2O$ получают 14,8 *г* D, L-3-ацетилметиламино-4-метилпентанона-2, т. кип. 105—108°/0,07 *мм*, $n^{20}D$ 1,4684. Гидролизом последнего 10%-ной HCl (4 часа, 100°) получают **II**, выход 54%, т. кип. 159—161°, $n^{20}D$ 1,4363 хлоргидрат, т. пл. 152—153° (сп. + эф.), гидроскопичен; кислый оксалат, т. пл. 152—153° (разл. из CH_3OH + эф.). 12,3 *г* CH_3NH_2 растворяют при —30° в 50 *мл* эфира, добавляют 35,4 *г* **VI** и выдерживают 5 дней при ~20°, фильтруют, маточный р-р подкисляют спирт. HCl, упаривают досуха, извлекают $CHCl_3$, подщелачивают, извлекают эфиром и перегоняют; выход **II** 12%, очищают через кислый оксалат. К 52,5 *г* бензила в 150 *мл* эфира при —10° добавляют 9 *г* CH_3NH_2 в 60 *мл* эфира, 50 *г* 2%-ного Pd/C, гидрируют до поглощения 5,6 *л* H_2, упаривают, экстрагируют в аппарате Сокслета и спирт. HCl осаждают хлоргидрат **III**, выход 32%, т. пл. 220—222°; основание, т. кип. 156°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5823, кислый оксалат, т. пл. 210° (разл.); 52,5 *г* бензила в 150 *мл* диоксана смешивают с 20 *мл* 75%-ного этиламина и гидрируют (50 *г* 2%-ного Pd/C, 35°, 5 час.), упаривают в вакууме при 90°, перегоняют, фракцию 130°/0,5 *мм* осаждают из бутилового эфира спирт. HCl. Выход хлоргидрата **IV** 9%, т. пл. 210—212° (разл.; из сп. + эф.). Э. Будовский

11761. Исследования в ряду хиноксалина. VIII. Декагидрохиноксалин. Кристи, Род, Шулц (Quinoxaline studies. VIII. Decahydroquinoxaline. Christie Warner, Rohde Wilmer, Schultz Harry P.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 243—245 (англ.)

Хиноксалин (I) последовательно восстановлен в тетрагидро-(II) и декагидрохиноксалин (III); описаны оптимальные условия для этих р-ций. Одним из побочных продуктов р-ции гидрирования **II** в **III** является N-циклогексилэтилендиамин (**IV**). Высказано предположение, что полученный **III** имеет *цис*-конфигурацию, тогда как ранее описанный **III** (Mousseron, Combes, Bull. Soc. chim. France, 1947, 82) представляет собой *транс*-форму. 35 *г* **I** в 125 *мл* спирта, содержащего 2 *г* KOH, гидрируют над 3 *г* скелетного Ni (5,6 *ат*, 30°, 4 часа), смесь нагревают до растворения органич. в-в, фильтруют, половину р-рителя отгоняют и выделяют **II**, выход 86%, т. пл. 99—99,5° (из петр. эф.). 9,2 *г* **II** в 75 *мл* 3 н. HCl в абс. спирте гидрируют над 0,4 *г* PtO_2 (3,5—5,6 *ат*, 60°, 4 часа), добавляют воду до растворения соли, фильтрат упаривают досуха, неочищ. **III**·2HCl (выход 99%) обрабатывают 9 *г* NaOH в 40 *мл* воды и **III** извлекают C_6H_6, выход 12,5%, т. кип. 228—228,5°/761,5 *мм*, т. пл. 152,5—153° (из петр. эф.); дихлоргидрат, т. пл. 385—390° (разл.; из 80%-ного и абс. сп.); дипикрат, т. пл. 301—303° (разл.; темнеет при 296°, из воды); N,N-динитрозопроизводное, т. пл. 110—111° (из 50%-ного сп.). 20 *г* **II** в 120 *мл* спирта + 35 *мл* конц. HCl гидрируют над 0,7 *г* PtO_2 (3,5—5,6 *ат*, 50°, 5 час.), фильтрат приливают к р-ру 80 *г* пикриновой к-ты в 600 *мл* спирта и оставляют на 12 час. при 10°, выход неочищ. дипикрата **III** 62%; фильтрат разбавляют двумя объемами воды и через 12 час. (10°) выделяют дипикрат **IV**, выход 27%, т. пл. 192—194° (из воды); 12 *г* последнего в 100 *мл* спирта + 10 *мл* конц. HCl нагревают до кипения, охлаждают до 60° и приливают 300 *мл* ацетона, через 12 час. (10°) отделяют 3,5 *г* дихлоргидрата **IV**; из 10 *г* соли, аналогично выделению **III**, получают 4,7 *г* **IV**, т. кип. 188—189°/761,5 *мм*, 103°/10 *мм*, 93°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4800, d^{25}_4 0,9190; дихлоргидрат, т. пл. 211—213° (из абс. сп.). Сообщение VI, см. РЖХим, 1956, 68516. С. Гурвич

11762. Хиноксалин-2-тиолы. Моррисон, Ферст (Quinoxaline-2-thiols. Morrison Donald C., Furst Arthur), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 470—471 (англ.)

2-хлор-3-метил-(I), 2-хлор-3-изопропил-(II) и 2,3-дихлорхиноксалин (III) с тиомочевиной дают 3-метил-(IV), 3-изопропилхиноксалин-2-тиол (V) и хиноксалин-2,3-дитиол (VI) соответственно. Последний приготовлен также при кипячении в пиридине 2,3-диоксихиноксалина с P_2S_5. **IV—VI** для характеристики превращены в меркаптоэфиры. **VI** является весьма чувствительным реагентом на Ni (темно-красный р-р), а с конц. р-ром $NiSO_4$ в NH_4OH образует комплексный кристаллич. осадок, который при действии горячей воды превращается в лак с высоким содержанием Ni. 0,02 моля **III**, 0,105 моля $SC(NH_2)_2$ в 100 *мл* абс. спирта кипятят 2 часа, упаривают до небольшого объема, разбавляют 250 *мл* воды, прибавляют 25 *г* NaOH, кипятят 0,5 часа, подкисляют CH_3COOH, выход **VI** 96,4%, т. разл. 290—295° (переосаждение из щел. р-ра). 0,018 моля **I**, 0,079 моля $SC(NH_2)_2$ в 50 *мл* абс. спирта кипятят 2 часа, упаривают до 15 *мл*, получают **IV**, выход 93,6%, т. пл. 240—245° (разл.; из ацетона). **II** получают по ранее описанному методу (L'Italien, Banks J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 3246), выход 85%, т. пл. 61°. **V** получают, как описано для **IV**, выход 95%, т. разл. 215—225°. 0,8 *г* **IV** или **V**, 5 *мл* CH_3J в 50 *мл* абс. спирта оставляют при ≃20° на 2,5 недели, упаривают досуха, экстрагируют петр. эфиром, получают 2-метилтио-3-метилхиноксалин, выход 78,5%, т. пл. 51,5—53° (из разб. ацетона); 2-метилтио-3-изопропилхиноксалин, выход 84,2%, т. пл. 66—67°. К спирт. р-ру 0,068 моля C_2H_5SH прибавляют 0,026 моля Na и затем 0,0085 моля **III**, кипятят 5 час., разбавляют водой, упаривают и экстрагируют эфиром 2,3-ди-(этилтио)-хиноксалин, выход 80,5%, т. пл. 50—51° (из разб. ацетона), который получен также из 1 *г* **VI**, 3 *г* NaOH, 5 *мл* C_2H_5J в 50 *мл* спирта (кипячение 1,5 часа), выход 84,6%. М. Линькова

11763. Оксанил. Бакли, Хенбест (Oxanil. Buckley D., Henbest H. B.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1888—1889 (англ.)

При кипячении (15 час.) 5 *г* оксаниловой к-ты с 25 *мл* $SOCl_2$ образуется не оксанил $C_6H_5N—CO—CO$ (Warren W. H., Briggs R. A., Ber., 1931, **64**, 26), а известный 2, 3, 5,6-тетраоксо-1,4-дифенилпиперазин (I), выход 12%, т. возг. 335—340° (из CH_3NO_2). В ИК-спектре **I** (в нуйоле) имеется линия 1709 $см^{-1}$ (CO); $\lambda_{макс}$ (в диоксане) 2250 А. **I** гидролизуется водн. щелочью в анилин. Строение **I** подтверждено полной идентичностью его с в-вом, полученным окислением (CrO_3) 2,5-диоксо-1,4-дифенилпиперазина (II). Экстрагируют в сокслете 0,26 *г* **I** р-ром 0,16 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* диоксана, спустя 4 часа продукт р-ции выделяют обработкой эфиром, р-р продукта в C_6H_6 фильтруют через 10 *г* Al_2O_3, получая 0,17 *г* 1,4-дифенилпиперазина, т. пл. 169—170° (из эф.-петр. эф.), который синтезирован также из **II**. А. Точилкин

11764. О различных методах синтеза веществ типа N-бензгидрил-N'-бензилпиперазина. Моррен, Стрюбб (Sur les différents modes de synthèse des substances du type N. benzhydryl N' benzyl pipérazine.

Morren H., Strubbe H.), J. pharmac. Belgique, 1955, **10**, № 7-8, 239—245 (франц. рез. флам.)

Для синтеза некоторых замещ. N-бензгидрил-N′-бензилпиперазинов использовано 3 новых метода синтеза: а) конденсация N, N-*бис*-(2-хлорэтил)-бензиламинов с бензгидриламинами при действии $NaNH_2$; б) замена CN-группы в замещ. N-бензил-N′-(α-цианбензил)-пиперазинах действием C_6H_5MgBr (I); в) замена *трет*-бутоксигруппы в N-бензил-N′-(α-*трет*-бутоксибензил)-пиперазинах на арил действием I, которая идет при низкой т-ре. N-(*м*-метилбензил)-пиперазин (II) получен действием *м*-метилбензилхлорида на пиперазин или карбэтоксипиперазин с последующим декарбоксилированием. Аналогично получен N-(*п*-*трет*-бутилбензил)-пиперазин (III) с выходом 65%, т. кип. 128—130°/0,1 *мм*, N, N-*бис*-(2-хлорэтил)-бензиламин (IV) получен известным методом (см. Bios, Final Report, 766; стр. 60) с выходом 90%. Нитрилы *п*-$ClC_6H_4CH(CN)YCH_2CH_2C_6H_4X$ ($X = $ *п*-$C(CH_3)_3$(V) и $X = $ *м*-CH_3 $Y = $N,N-пиперазинил получены известным методом (Goodson L. H., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 359) с выходами 81% и 85% соответственно, т. пл. V 90—91° (из гексана). Эфиры *п*-$ClC_6H_4CH(OC_4H_9)$-$YCH_2C_6H_4X$ ($X = $ *п*-$C(CH_3)_3$ и $X = $ *м*-CH_3) получены по описанному методу (РЖХим, 1956, 25631, метод В); после отфильтровывания $CaSO_4$ р-р упаривают при 100°, остаток пускают без очистки в р-цию с I. К 34,8 *г* IV в 100 *мл* ксилола добавляют 27,5 *г* бензгидриламина и 12 *г* $NaNH_2$. перемешивают 24 часа при 120° и фильтруют, получают 26% N-бензгидрил-N′-бензилпиперазина, т. кип. 200—210°/1 *мм*. К 0,5 моля III добавляют 0,5 моля HCl, 0,5 моля *п*-хлорбензальдегида (VI) и 0,55 моля водн. р-ра KCN, нагревают 2 часа, охлаждают и извлекают толуолом. К толуольному р-ру при кипении добавляют I (из 1,1 моля Mg и 1 моля C_6H_5Br), затем кипятят еще 1 час, охлаждают и выливают на лед + NH_4Cl. Выход 1-*п*-хлорбензгидрил-4-*п*-*трет*-бутилпиперазина (VII) 75%, т. кип. 230—240°/0,001 *мм*, дихлоргидрат т. пл. 265—266° (из сп.). Аналогично из II получают 1-*п*-хлорбензгидрил-4-*м*-метилбензилпиперазин (VIII) с выходом 73%, т. кип. 230°/2 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 215°. Смесь 0,2 моля VI, 0,22 моля II, 0,01 моля $HgCl_2$, 1 моля *н*-бутанола и 100 *г* $CaSO_4$ безводн. перемешивают 48 час., подщелачивают CH_3ONa, упаривают, остаток растворяют в эфире и при 5° добавляют к I (из 0,27 моля Mg и 0,25 моля C_6H_5Br), кипятят 2 часа и выливают на лед + NH_4Cl; выход VIII 71%. Аналогично из III получают VII, выход 75%.

Э. Будовский

11765. 7-азаиндол. II. Превращение в 7-метил-7Н-пирроло-(2,3-b)-пиридин и родственные соединения. III. Синтез 7-азааналогов некоторых биологически важных производных индола. Робисон, Робисон (7-azaindole. II. Conversion to 7-methyl-7H-pyrrolo-(2,3-b) pyridine and related compounds. III. Syntheses of 7-aza analogs of some biologically significant indole derivatives. Robison Michael M., Robison Bonnie L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6554—6559; 1956, **78**, № 6, 1247—1251 (англ.)

Сообщение II. 7-азаиндол (I) действием метилового эфира *п*-толуолсульфокислоты (II) переведен в *п*-толуолсульфонат 7-метил-1Н-пирроло-(2,3-b)-пиридиния (III), гидролизованный далее в 7-метил -7Н-пирроло-(2,3-b)-пиридин (IV). Гидрирование IV ведет к 1-метил-3-(2-аминоэтил)-пиперидину (V), строение которого доказано встречным синтезом. При метилировании I CH_3J в присутствии $NaNH_2$ получен 1-метил-7-азаиндол (VI). 2-амино-3-пиколин (VII) переведен в 2-метиламино-3-пиколин (VIII). При формилировании VIII выделен N-метил-N-(2-(3-метил)-пиридил)-формамид (IX). Попытки циклизации IX в VI оказались безуспешными. IV и VI с CH_3J образуют одно в-во — йодистый 1,7-диметил-1Н-пирроло-(2,3-b)-пиридиний (X). I получают по описанному методу (см. сообщение I. РЖХим, 1955, 40161) применяя вместо анилида Na и HCOOK NaH и более сильное нагревание, выходы 42,6—44,6%. Р-р 5,9 *г* I и 11,1 *г* II в 75 *мл* C_6H_6 кипятят 50 мин., через ~12 час. выделяют III, выход 92,6%, т. пл. 134—134,5° (из хлф.-этилацетата). Р-р 7,6 *г* III в 15 *мл* воды при 0° насыщают K_2CO_3, выделившееся масло извлекают эфиром (10×60 *мл*), остаток после удаления эфира растворяют в миним. кол-ве горячего $C_6H_6 + C_6H_{12}$ (1 : 1), обрабатывают С, р-рители удаляют, кристаллы отделяют и возгоняют при 80—90°/0,2 *мм*, выход IV 70%, т. пл. 48,5—50,5° (в запаянном капилляре); пикрат, т. пл. 209,5—210,5° (из сп. и воды). При оставлении I с 4 *экв* CH_3J на 3 дня получают с колич. выходом йодид (XI), который аналогично III превращают в IV, выход 88%. I и IV не изменяются при обработке 20%-ной щелочью. 692,5 *мг* IV в 50 *мл* спирта гидрируют над ~340 *мг* Pt (из PtO_2) (25,5 часа, 4,94 моля H_2), выделяют 506 *мг* V (выход 67,8%, т. кип. ~94—96°/19 *мм*), который с фенилизоцианатом в C_6H_6 образует 1-фенил-3-(2-(3-(1-метил)-пиперидил)-этил)-мочевину (XII), выход 82%, т. пл. 100,5—102° [запаянный капилляр; из водн. сп. и циклогексана (XIII)]. 5,88 *г* 3-пиридинацетонитрила в 80 *мл* спирта + 20 *мл* конц. NH_4OH гидрируют над 2—3 *г* скелетного Ni (2 *ат*, 7 час., 83% H_2), из фильтрата удаляют спирт, остаток насыщают K_2CO_3 и $CHCl_3$ извлекают 3-(2-аминоэтил)-пиридин, выход 69,3% т. кип. 114—119°/5 *мм*, дипикрат, т. пл. 213,5—214° (разл., из воды). Из 1,22 *г* амина и 1,19 *г* C_6H_5NCO в 10 *мл* C_6H_6 получают 1-фенил-3-(2-(3-пиридил)-этил)-мочевину, выход 96,7%, т. пл. 114,5—115,5° (из 10%-ного сп. и бал.), которая (1,61 *г*) и 9,5 *г* CH_3J через 26 час. (~20°, N_2) дает йодистый 1-метил-3-(2-(1-(3-фенил)-уреидо)-этил)-пиридиний, т. пл. 71,5—74,5° (запаянный капилляр, из абс. сп.). 1,485 *г* последнего в 60 *мл* спирта гидрируют над ~340 *мг* Pt (из PtO_2) (8 час., 2,86 моля H_2) и выделяют XII, выход 84,4%. К суспензии 1,95 *г* $NaNH_2$ в 100 *мл* ксилола добавляют (10 мин.) 5, 9 *г* I в 50 *мл* ксилола, смесь кипятят 8 час., охлаждают, добавляют (30 мин.) 7,1 *г* CH_3J в 50 *мг* ксилола, кипятят 2 часа, оставляют на ~12 час., приливают 75 *мл* воды + 20 *мл* конц. HCl и из водн. слоя после прибавления K_2CO_3 выделяют масло, из которого перегонкой с паром выделяют VI, выход 19,4%, т. кип. 112—116°/21 *мм*, $n^{20}D$ 1,5959, d_4^{22} 1,107; в том же масле находят небольшие кол-ва 7-азаскатола. К р-ру 21,6 *г* VII в 100 *мл* абс. эфира при 0° добавляют 7,8 *г* $NaNH_2$, кипятят 2 часа, охлаждают, приливают (35 мин.) 28,4 *г* CH_3J в 50 *мл* абс. эфира, кипятят 1 час, добавляют 40 *мл* воды и избыток K_2CO_3, выделяют 20,75 *г* неочищ. VIII, т. кип. 105—115°/22 *мм*. 65,94 *г* неочищ. VIII обрабатывают в 200 *мл* пиридина (12 мин., 0°) 170,2 *г* C_6H_5COCl, нагревают (~100°, 0,5 часа) и после охлаждения выливают в охлажд. до 0° смесь 790 *мл* воды + 250 *мл* конц. HCl (т-ра <10°); C_6H_5COOH и дибензоильное производное VII отфильтровывают, фильтрат подщелачивают, эфиром выделяют 85,36 *г* N-метил-N-(2-(3-метил)-пиридил)-бензамид, т. кип. 210°/22 *мм*—220°/ 20 *мм*, т. пл. 92—93,5° (из 50%-ного водн. сп. и *н*-гексана), который кипятят 1 час с конц. HCl, C_6H_5COOH отфильтровывают, фильтрат подщелачивают K_2CO_3 и эфиром выделяют VIII, выход 82,6%, т. кип. 113°/21 *мм*, т. пл. ~21°. При формилировании VIII (Clemo, Swan, J. Chem. Soc., 1945, 603) выделяют IX, выход 65%, т. кип. 155°/19 *мм*. Из смеси 0,52 *г* IV и 5 *мл* CH_3J через 28 час. (~20°,

III R=H, X=*п*-$CH_3C_6H_4SO_3$
X R=CH_3, X=J
XI R=H, X=J

N_2) получают X, выход 1,37 *г* (содержит CH_3J); аналогично из VI и CH_3J (60 час.) получают X, выход 44,2%, т. пл. 250,5° (разл.; из абс. сп.). Приведены кривые УФ-спектров I, IV, XI и 7-азаскатола. С. Гурвич

Сообщение III. Продолжено (см. сообщение 1, РЖХим, 1955, 40161) изучение превращений I для получения биологически активных в-в и исследования кольцевой системы, близкой к индолу, но сходной в некоторых отношениях с 2-аминопиридином. Синтезированы: 7-азаиндолуксусная-3 к-та (XIV), аналог индолуксусной-3 к-ты (ростового гормона); 7-азатриптамин (XV) (возможно активен в регуляции кровяного давления и лечении некоторых психозов); β-(7-аза-3-индолил)-пропионовая к-та (XVI) — эффективный ингибитор роста на нормальной и поврежденной ткани кроны Parthenocissus; этиловый эфир α-нитро-α-карбэтокси-β-(7-аза-3-индолил)-пропионовой к-ты (XVII); 7-азаиндол-карбоновая-3 к-та (XVIII), тремя путями, для подтверждения строения к-ты, полученной Крубером (Kruber O. Ber., 1943, **76**, 128). I гладко бромируется, образуя 3-бромо-7-азаиндол (XIX), который с хлористым бензолдиазонием (XX) дает продукт замещения в положении 3 (XXI) при условии наличия незамещ. N-пирола. 3-замещ. I, имеющий C-атом в положении 3, связанный с O и N, обладает слабокислотными свойствами. К смеси 5,25 *г* 7-азаграмина (XXII), 7,38 *г* NaCN и 750 *мл* воды прибавляют 12,5 *мл* конц. HCl, кипятят 64 часа, охлаждают, добавляют 25 *г* K_2CO_3; выход 7-азаиндол-ацетонитрила-3 (XXIII) 48,8%, т. пл. 141—142° (из бзл.-циклогексана (1 : 1) и из водн. сп.; (1 : 9)). 10 *мл* конц. HCl и 785 *мг* XXIII кипятят 6 час., выпаривают досуха, растворяют в малом кол-ве воды и добавляют в избытке $NaHCO_3$, фильтрат подкисляют CH_3COOH; выход XIV 89,2%, т. пл. 214,5—215° (из разб. сп.). XIV при 240—250° (~35° мин.) образует 7-азаскатол, т. пл. 126—129° (из XIII). Р-р 785 *мл* XXIII в 25 *мл* спирта и 1,5 *мл* конц. HCl с ~0,3 *г* Pt (из PtO_2) восстанавливают до поглощения 99% H_2; отделяют катализатор, выпаривают в вакууме, получают дихлоргидрат XV, выход 53,9%, разлагается при 275—300° (из $CH_3OH + CH_3CN$). При восстановлении XXIII в присутствии скелетного Ni и NH_3 (спирта) получают в-во с т. пл. 141—144,5° (разл., из ацетона и бзл.). 0,87 *г* XXII и 2,4 *г* малонового эфира (XXIV) нагревают до 120° в атмосфере N_2, прибавляют маленький кусочек Na и продолжают нагревание при 120° 6 час.; охлаждают, добавляют 8 *мл* 5%-ной HCl, избыточный XXIV извлекают эфиром, водн. слой подщелачивают $NaHCO_3$ и экстрагируют эфиром этиловый эфир α-карбэтокси-β-(7-аза-3-индолил)-пропионовой к-ты (XXV), выход 51%, т. пл. 114—115,5° (из CCl_4-*н*-гексана; 1 : 1 и воды). 0,36 *г* XXV и 5 *мл* конц. HCl кипятят 6,5 часа, выпаривают в вакууме, растворяют остаток в небольшом кол-ве воды, нейтрализуют 5%-ным $NaHCO_3$, выпадает XVI; выход 76%, т. пл. 205—206,5° (из воды). 5,25 *г* XXII, 6,15 *г* нитромалонового эфира и 50 *мл* сухого толуола кипятят в атмосфере N_2 6 час., охлажд. р-р экстрагируют 150 *мл* 5%-ной HCl, экстракт промывают эфиром и осаждают XVII сухим $NaHCO_3$; р-р XVII в C_6H_6 для отделения полимера пропускают через Al_2O_3 и вымывают C_6H_6 с 5% абс. спирта, выход 40,7%, т. пл. 136—137° (из бзл.-XIII). К р-ру 1,47 *г* 7-азаиндол-3-карбоксальдегида (XXVI) в 150 *мл* горячей воды прибавляют 1,02 *г* $H_2NOH \cdot HCl$ и 1,5 *г* $NaHCO_3$ и нагревают (~100°, 1 час); выпадает оксим XXVI (XXVII), выход 92,6%, т. пл. 221,5—223,5° (разл., из водн. сп.; 1 : 2) 0,8 *г* XXVII и 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 50 мин. добавляют 30 *мл* воды, выделяется предположительно, 1-ацетил-3-циано-7-азаиндол XXVIII, т. пл. 128—145°, кристаллизацией XXVIII из воды получают 3-циан-7-азаиндол (XXIX), т. пл. 262—265° (из водн. сп.). 0,7 *г* XXVIII в 10 *мл* конц. HCl кипятят 10 час., р-р выпаривают досуха, прибавляют 5 *мл* воды и избыток $NaHCO_3$ фильтруют, фильтрат подкисляют CH_3COOH, получают XVIII, выход 37%, т. пл. ~254° (полугидрат, разл., из водн. сп.; 1 : 1). Суспензию 0,55 *г* XXVIII в 10 *мл* спирта насыщ. HCl, кипятят 4 часа и оставляют на ночь, выделяют 3-карбэтокси-7-азаиндол (XXX), выход 65%, т. пл. 163—164° (из водн. сп.; 1 : 3, и из бзл. -XIII; 1 : 1). Смесь 0,56 *г* XXX и 6 *мл* 20%-ного NaOH кипятят 1,5 часа, подкисляют CH_3COOH, выпадает XVIII, выход 75%. При окислении 146 *мл* XXVI $KMnO_4$ получают 59 *мг* XVIII. Величина R_f всех образцов XVIII одинакова. При нагревании XVIII выше т-ры плавления образуется I. К охлажд. р-ру 1,18 *г* I в 15 *мл* $CHCl_3$ прибавляют р-р 1,6 *г* Br_2 в 19 *мл* CCl_4; суспензию экстрагируют разб. HCl, водн. слой подщелачивают NaOH, осаждается XIX, выход 81,2%, т. пл. 188—188,5° (из бзл. и CCl_4). Строение XIX подтверждается УФ-спектром. Р-р 0,59 *г* I в 8 *мг* CH_3OH прибавляют к холодному р-ру XX (из 0,46 *г* анилина, 1,5 *г* конц. HCl, 0,34 *г* $NaNO_2$ и 10 *мл* воды) и оставляют на льду на ночь; осадок растирают с 5%-ной HCl; получают XXI, т. пл. 214,5—215° (из бзл.-XIII). П. Соков

11766. Новый синтез бициклических дисукцингидразидов. Фьюэр, Уайман (A new synthesis of bicyclic disuccinhydrazides. Feuer Henry, Wyman John E.), Chemistry and Industry, 1956, № 25, 577—578 (англ.)

Янтарная к-та (I) и гидразингидрат (II) в отношении 2 : 1 при термич. дегидратации (ТД) или при нагревании (~100°) с полифосфорной к-той через гидразониевую соль I и дисукцингидразид образуют пергидро-1, 4, 6, 9-тетракетопиридазо-[1, 2,-α-]-пиридазин (бициклич. дисукцингидразид) (III), выход соответственно 73 и 95%. Из замещ. I получены соответствующие замещ. III (перечисляются заместители I и III, т. пл. в °C): метил, диметил, 144—145 и 147—149 (смесь изомеров); фенил, дифенил, 228—229; *мезо*-диметил, тетраметил, 238—240 и 242—243. ТД проводится следующим образом: I растворяют в воде, прибавляют II, р-р выпаривают при 250—300°, остаток перекристаллизовывают из лед. CH_3COOH или воды. ТД не применима к диацетилвинной, аспарагиновой и дибромянтарной к-там. При дегидратации полифосфорная к-та берется в 10-кратном кол-ве по отношению к весу остатка после выпаривания р-ра в вакууме. Ю. Розанова

11767. О семичленных гетероциклах. Сообщение II. Синтез и фармакологическое действие 2,3-бензо-5-7-диоксо-4,5,6,7-тетрагидро-1-4-диазепинов. Бюхи, Дитрих, Эйхенбергер (Synthese und pharmakologische Wirkung von 2,3-Benzo-5,7-dioxo-4,5,6 7-tetrahydro-1,4, diazepinen. 2. Mitteilung über heterocyclische Siebenringe. Büchi J., Dietrich H., Eichenberger E.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 3, 957—965 (нем.)

Синтезированы 6-алкилпроизводные 2,3-бензо-5,7-диоксо-4,5 6,7-тетрагидро-1,4-диазепина (I, $R^2 = R^3 = H$). Фармакологич. испытания показали, что некоторые из них, при меньшей токсичности обладают анальгетич. действием, равным действию пирамидона, но не обладают седативным действием. I получают конденсацией *о*-фенилендиамина (II) с замещ. малонового эфира в присутствии $NaOC_2H_5$ в атмосфере N_2. Образование I из моноалкил- и незамещ. малонового эфира проходит с хорошими выходами также в присутствии $CH_3OCH_2CH_2ONa$. I очищают кристаллизацией из пиридина или спирта или переосаждением к-той из спирт. р-ра, содержащего C_2H_5ONa. Получены следующие I (перечисляются R, R′, выход в %, т. пл. в °C): H, H (Ia) ~66, 350 (возгонка), получен ранее описанным методом (Shriner R. L., Boersman P. G., J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 1810); CH_3, H, 44, 326 (разл.);

C_2H_5, H; 66.6, 300 (разл.); C_3H_7-*н*, H, 54, 285; C_3H_5, H, 49, 282; C_4H_9-*н*, H (**Iб**), **47**, 312—315; CH_3, CH_3, 54, 313—315; C_2H_5, C_2H_5, 43, 262—264 из сп.); C_3H_7-*н*, C_3H_7-*н*. 43, 252,5 (из сп.); C_3H_5, C_3H_5, 35, 239,5—240,5 (из сп.); C_4H_9-*н*, C_4H_9-*н* (**Iв**), 36, 236 (из сп.); C_2H_5, *изо*-C_3H_7, 35, 269 (из сп.); C_2H_5, *н*-C_5H_{11}, 44, 243,5 (из сп:); C_2H_5, *изо*-C_5H_{11}, 41, 254—255 (из сп.). Алкилирование **I** в щел. среде идет не к $C_{(6)}$, а к атомам N с образованием смеси N-моно- и N, N-диалкилпроизводных **I**, которые разделяются фракционной кристаллизацией из лигроина (перечисляются R, R′, R², R³ и т. пл. в °C): *н*-C_3H_7, H, *н*-C_3H_7, H (**Iг**), 131—133 (из сп.); *н*-C_4H_9, H, *н*-C_4H_9, H, 136—137; *н*-C_4H_9, H, *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 96—97; C_2H_5, C_2H_5, CH_3, CH_3,—; C_2H_5, C_2H_5, *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, 89—90 (из сп.); C_2H_5, C_2H_5, *н*-C_4H_9, H, 144—146; C_2H_5, C_2H_5, *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 90—92; C_2H_5, C_2H_5, $CH_2C_6H_5$, $CH_2C_6H_5$, 133—134 (из сп.), *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, $CH_2C_6H_5$, $CH_2C_6H_5$ (**Iд**), 122—123 (из сп.). Кривые УФ-спектров **Iв**, **Iг**, **Iд** сходны с кривой **Iа**. 27 *г* технич. **II** и 54 *г* диэтилового эфира диэтилмалоновой к-ты прибавляют к $NaOC_2H_5$ (11,5 *г* Na в 300 *мл* абс. спирта), спирт отгоняют, нагревают 4 часа при 180—200° в токе N_2, разлагают льдом, подкисляют конц. HCl, получают **I**. 8,5 *г* **Iб** и 3,04 *г* NaOH растворяют при нагревании в 400 *мл* абс. спирта, охлаждают, прибавляют 5 *г* *н*-C_4H_9Br, оставляют на 3 недели при ~20°, упаривают (под конец в вакууме при 80°), остаток промывают водой. Аналогично получены другие **I**. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 4428.

М. Линькова

11768. Об имидазопиридине и родственных циклических системах. Кикхёфен (Über Imidazopyridin und verwandte Ringsysteme. Kickhöfen B.), Arch. Pharmazie, 1955, **288**/60, № 10, 473—488 (нем.)

Рассмотрены методы синтеза, хим. свойства и фармакологич. действие имидазо-(1,2a)-пиридинов, имидазо-(2,1b)-тиазолов, имидазо-(1,2a)-хинолинов и их производных. Библ. 83 назв.

В. Яшунский

11769. Цветные соли, полученные из некоторых антраценов. Стюарт (Coloured salts derived from certain anthracenes. Stewart F. H. C.), Chemistry and Industry, 1956, № 25, 579 (англ.)

По методу, описанному ранее (Albano J. D., An. Asoc. quim. argentino, 1946, **34**, 18), из 9-формилжулолидина получают антраценовое производное (**I**) с выходом 70—75%. При окислении **I** H_2O_2 в разб. HCl образуется темно-красный р-р ($\lambda_{макс}$ 516 *mμ*), из которого выделяют синий хлорид (**II**) в виде гидрата. Получены пикрат, хлорплатинат и перхлорат **II**. При аналогичном окислении 2,6-*бис*-диметиламиноантрацена получается менее окрашенный красный р-р, который при нагревании становится бесцветным, в то время как кислый водн. р-р хлорида **II** медленно обесцвечивается при 100° в течение 40 мин., что объясняется различным пространственным строением молекул.

I II

Ю. Розанова

11770. Пиперазино-1′, 2′-1,2-бензимидазолы. Шмуц, Кюнцле (Piperazino-1′, 2′: 1, 2-benzimidazole. Schmutz J. Künzle F.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 4, 1144—1156 (нем.)

$N_{(4')}$-производные пиперазино-1′,2′—1,2-бензимидазола (**I**) синтезированы двумя путями: замыканием пиперазинового кольца в 2-хлорметил-3-(β-хлорэтил)-бензимидазоле (**II**) при действии вторичных аминов, а также в 2-(N-метил-N-бензиламинометил)-3-(β-оксиэтил)-бензимидазоле (**III**) при р-ции с PBr_3 или образованием бензимидазольного кольца в 1-(*о*-аминофенил)-4-ацетилпиперазине (**IV**) по описанному ранее методу (РЖХим, 1956, 64963). Обсуждается строение продуктов воздействия CH_3ONa на четвертич. соли (ЧС) $N_{(4')}$ производных **I**. Смесь 0,1 моля N-(β-оксиэтил)-*о*-фенилендиамина (**V**), 0,15 моля гликолевой к-ты и 100 *мл* 4 н. HCl кипятят 2 часа, слабо подщелачивают конц. NH_4OH, сильно охлаждают и отделяют 18 *г* 2-оксиметил-3-(β-оксиэтил)-бензимидазола (**VI**), т. пл. 156—157° (из воды).

а R=CH3; б R=COCH3; в R=H; г R=CONH2

Аналогично из **V** и $ClCH_2COOH$ получают 13 *г* 2-хлорметил-3-(β-оксиэтил)-бензимидазола (**VII**), т. пл. 131—132° (из ацетона-эф.; смесь (АЭ)). 15 *г* **VI** в 80 *мл* $SOCl_2$ кипятят 2.5 часа, отгоняют избыток $SOCl_2$ остаток растирают с АЭ, получают 19 *г* хлоргидрата **II**, т. пл. 152—156° (разл.); **II** (действием NH_4OH), выход 16,6 *г*, т. пл. 98—100° (из ацетона-петр. эф.). 0,04 моля **VII** и 0,08 моля $C_6H_5CH_2NHCH_3$ в 70 *мл* абс. ацетона кипятят 30 мин., фильтрат упаривают и добавляют немного воды, получают 9,9 *г* **III**, т. пл. 138—139° (из ацетона). Аналогично из **II** и $(CH_3)_2NH$ (кипятят 10 мин., продукт извлекают $CHCl_3$, упаривают при 40°, остаток в 250 *мл* абс. *изо*-C_3H_7OH кипятят 4 часа, упаривают и добавляют эфир) получают 5,2 *г* гигроскопичного хлорметилата **Iа**, т. пл. 233—235° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH-эф.). Аналогично из 0,13 моля **II**, 0,26 моля $C_6H_5CH_2NHCH_3$ и 200 *мл* абс. ацетона получают 28,5 *г* хлорбензилата **Iа**, т. пл. 193—194° (разл.; из абс. сп.-эф.), который получают также из **III** и $SOCl_2$ с последующим замыканием кольца. 8 *г* **III** и 12 *мл* PBr_3 в 20 *мл* $CHCl_3$ нагревают 2 часа при 80—85°, выделенный продукт кипятят в *изо*-C_3H_7OH и получают 6,3 *г* бромбензилата **Iа**, т. пл. 187—189° (из сп.-эф.). Из 10,6 *г* **II** и 11 *г* дигидроизоиндола в 90 *мл* абс. ацетона аналогично хлорметилату **Iа** получают хлористый 4′-(*о*-ксилилен)-пиперазиний-1′,2′—1,2-бензимидазол (**VIII**), выход 8,3 *г*, т. пл. 247—250° (разл.; из абс. *изо*-C_3H_7OH-эф.). 7,2 *г* бромбензилата **Iа** в 100 *мл* CH_3OH гидрируют над 1 *г* 5%-ного Pd/C, при упаривании фильтрата и добавлении абс. эфира получают 3,5 *г* дибромгидрата **Iа**, т. пл. 243—255° (разл.); **Iа**, т. пл. 146—147° (из АЭ). Аналогично получают **Iа** из хлорбензилата **Iа**. Действием 1 моля CH_3J на **Iа** получают йодметилат, т. пл. 212—215° (разл.), который с AgCl дает хлорметилат **Iа**, идентичный полученному из **II** и $(CH_3)_2NH$. УФ-спектры ЧС **Iа** практически идентичны. 18,9 *г* хлорбензилата **Iа** в 120 *мл* абс. CH_3OH обрабатывают р-ром CH_3ONa (из 3 *г* Na и 60 *мл* абс. CH_3OH), через 40 мин. упаривают в вакууме, прибавляют воду и эфиром извлекают 3′-бензил-**Iа**(?), выход 53,9%, т. пл. 116—117° (из АЭ); УФ-спектр сходен со спектром **Iа**. Из 15,6 *г* **VIII**, CH_3ONa (из 1,6 *г* Na) в 130 *мл* абс. спирта через 20 мин. (извлечение $CHCl_3$) выделяют основание $C_{18}H_{17}N_3$, выход 87,6%, т. пл. 114—115° (из АЭ), УФ-спектр которого (приведена кривая) сильно отличается от спектра бензимидазолов. При гидрировании 2,5 *г* в-ва в спирте над скелетным Ni при 50 *ат* получают 2,2 *г* дигидропроизводного, призмы, т. пл. 94—95° (из ацетона-петр. эф.); иглы, т. пл. 76—78° (из ацетона), переходящие в призмы. К кипящему р-ру 250 *г* гексагидрата пиперазина в 300 *мл* *н*-C_4H_9OH прибавляют (1 час) р-р 114 *г* *о*-нитрохлорбензола в 80 *мл* *н*-C_4H_9OH, кипятят 1,5 часа и выделяют 97 *г* 1-(*о*-нитрофенил)-пиперазина (**IX**), т. кип. 120—126°/0,1 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 159—162° (из абс. сп.-эф.). К 50 *г* **IX** в 200 *мл* $CHCl_3$ прибавляют по каплям 75 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (разогревание) и выделяют 49,6 *г*

4-ацетил-**IX**, т. пл. 69—70° (из АЭ), который при гидрировании аналогично $C_{18}H_{17}N_3$ дает 41,3 *г* **IV**, т. пл. 130—131° (из АЭ). 83,2 *г* **IV** в 500 *мл* воды и 90 *мл* конц. HCl диазотируют при 0° $NaNO_2$ и р-р выливают в 800 *мл* охлажд. 20%-ного р-ра CH_3COONa, содержащего 25 *г* NaN_3, через 10 мин. извлекают азид 400 *мл* нитробензола и экстракт по каплям прибавляют при 180—183° к 400 *мл* нитробензола, нагревают еще 10 мин. и перегонкой получают **Iб**, выход 23,8%, т. кип. 203—214°/0,1 *мм*, т. пл. 140—140,5° (из АЭ). Маточный р-р перегоняют, получают 30 *г* 3-(β-ацетиламиноэтил)-бензимидазола, т. кип. 202—206°/0,07 *мм*; хлоргидрат (**X**) (из *изо*-C_3H_7OH-эф. + HCl (газ)), выход 23,8 *г*, т. пл. 175—184°. 5 *г* **Iб** в 50 *мл* 4 н. HCl кипятят 10 час., к-ту отгоняют в вакууме, получают 5,7 *г* дихлоргидрата **Iв**, т. пл. 237—242° (разл.; из CH_3OH); **Iв**, т. пл. 130—131° (из АЭ). Из 1 *г* **Iв** и 0,9 *г* KCNO в 20 *мл* воды при нейтр-ции CH_3COOH получают 1,6 *г* **Iг**, т. пл. 263—266° (разл.; из воды). Метилированием **Iв** (CH_3J в ацетоне) получают **Iа**. Из 23,5 *г* **X** и 120 *мл* 4 н. HCl (кипячение 8 час.) получают 13,2 *г* 3-(β-аминоэтил)-бензимидазола (**XI**), т. кип. 129—132°/ /0,1 *мм*; дихлоргидрат, иглы (из CH_3OH), превращающиеся при 225—244° в призмы, т. пл. 252—255°. Из **XI** и 98%-ной HCOOH (кипячение 5 час.) получают β-N-формил-**XI**, т. пл. 147—148° (из АЭ), который получают аналогично из 7,3 *г* N-(β-аминоэтил)-*о*-фенилендиамина, выход 6,3 *г*. 5 *г* последнего в 20 *мл* 85%-ной HCOOH + 40 *мл* 4 н. HCl кипятят 2 часа, упаривают в вакууме досуха, растворяют в CH_3OH и эфиром осаждают 4,5 *г* дихлоргидрата **XI**, который получают также при омылении β-N-формил-**XI** 4 н. HCl.

Б. Дубинин

11771. 4-окси-6-аминопиразоло-[3, 4-d]-пиримидин, потенциальный антагонист гуанина. Робинс (4-hydroxy-6-aminopyrazolo [3,4-d]-pyrimidine, a potential guanine antagonist. Robins Roland K.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 489—490 (англ.)

Описан синтез 4-окси-6-аминопиразоло-[3,4-d]-пиримидина (**I**). 6-окси-4-меркаптопиразоло-[3,4-d]-пиримидин метилируют, затем действием $POCl_3$ в диметиланилине замещают оксигруппу на Cl и потом на NH_2. Полученный 6-амино-4-метилмеркаптопиразоло-[3,4-d]-пиримидин с H_2O_2 в кислом р-ре дает **I**, который выделяют при осторожной нейтр-ции горячего р-ра NH_4OH до pH 8. Приведены данные УФ-спектра **I**. Предварительные биологич. испытания показали, что **I** активен против лимфоцитарных опухолей (L—1210, L—5178 и L—4946; на мышах).

М. Линькова

11772. Потенциальные антагонисты пуринов. II. Синтез некоторых 7- и 5,7-замещенных пиразол-[4,3-d]-пиримидинов. Робинс, Феркт, Грауэр, Джонс (Potential purine antagonists. II. Synthesis of some 7-and 5,7-substituted pyrazolo [4,3-d]-pyrimidines. Robins Roland K., Furcht Frederick W., Grauer Alan D., Jones Jesse W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 11, 2418—2422 (англ.)

Для биологич. испытания из 4-аминопиразолкарбоновой-3 к-ты (**I**) синтезированы замещ. и дизамещ. пиразол-[4,3-d]-пиримидины (**II**), являющиеся изомерными структурными аналогами важнейших пуринов. Приводится сравнение значений УФ-спектров **II** и соответствующих пуринов. 204 *г* 3-метил-4-нитропиразолкарбоновой-5 к-ты декарбоксилируют (130°, 5 час.), получают 138 *г* 4-нитро-3-метилпиразола, т. пл. 134° (из воды), который при окислении дает 4-нитропиразолкарбоновую-3 к-ту (**III**). К кипящему р-ру 5 *г* **III** в 50 *мл* воды прибавляют 17,5 *г* $Na_2S_2O_4$, кипятят 5 мин., получают 3 *г* **I**, т. разл. ~205° (из воды). 14 *г* **III**, 23 *мл* абс. спирта, 37 *мл* абс. C_6H_6 и 15,5 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 24 часа, выливают на 200 *г* льда и воды, экстрагируют эфиром, выделяют 10,2 *г* этилового эфира **III** (**IIIа**), т. пл. 124—126° (из бзл.-лигр.). 100 *мл* конц. NH_4OH и 5 *г* **IIIа** нагревают 2 часа, упаривают до 15 *мл*, получают 4 *г* амида **III** (**IIIб**), т. пл. 291—293° (из воды). 9,5 *г* **IIIб** в 125 *мл* абс. CH_3OH гидрируют в присутствии 0,3 *г* 10%-ного Pd/C, выделяют 7 *г* амида **I** (**Iа**), т. пл. 181—182° (из абс. сп.). 9 *г* **I** и 50 *мл* $HCONH_2$ кипятят 1 час, прибавляют 50 *мл* воды, получают 4,1 *г* 7-окси-**II** (**IIа**), т. пл. >300° (из воды). **IIа** получают также из **Iа**. 11 *г* **IIа** и 55 *г* P_2S_5 прибавляют к 275 *мл* безводн. пиридина, кипятят 3 часа, отгоняют пиридин в вакууме, прибвляют 220 *мл* воды, оставляют 2 часа при ~20°, нагревают 3 часа, подкисляют CH_3COOH, получают 10 *г* 7-меркапто-**II** (**IIб**), т. пл. >300° (из воды). Из 20 *г* **IIб** в 280 *мл* 1 н. KOH и 19,2 *г* CH_3J выделяют подкислением лед. CH_3COOH 14,7 *г* 7-метилмеркапто-**II** (**IIв**), т. пл. 209—210° (из воды). 3,8 *г* **IIв** и 150 *мл* абс. спирта, насыщ. NH_3 при 0°, нагревают при 200° 20 час., р-р выпаривают досуха, получают 1,8 *г* 7-амино-**II**, т. пл. >300° (из воды). 2 *г* **Iа** и 4 *г* мочевины нагревают при 200—210° 20 мин., осадок растворяют в 50 *мл* 2 н. NaOH, кипящий р-р подкисляют лед. CH_3COOH, получают 1,6 *г* 5,7-диокси-**II** (**IIг**), т. пл. >300° (переосаждение из щел. р-ра). Аналогично из 3 *г* **Iа** и 6 *г* тиомочевины получают 2 *г* 5-меркапто-7-окси-**II** (**IIд**), т. пл. >300° (осаждают из щел. р-ра лед. CH_3COOH). Аналогично **IIв** из 3,7 *г* **IIд** и 3,2 *г* CH_3J получают 1,4 *г* 5-метилмеркапто-7-окси-**II**, т. пл. >300° (из лед. CH_3COOH). 70 *г* 6-метилурацила растворяют в 260 *мл* конц. H_2SO_4, при 15° прибавляют 52,2 *мл* HNO_3 (*d* 1,49—1,50), выливают на 1500 *г* льда, получают 71 *г* 5-нитро-6-метилурацила, из 54,7 *г* которого при восстановлении $Na_2S_2O_4$ получают 33,6 *г* 5-амино-6-метилурацила. Из 5 *г* **IIг** в 40 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и 13,3 *г* $(CH_3)_2SO_4$ (~20°, 1 час) выделяют 4,2 *г* 1,4,6-триметилпиразол-[4,3-d]-пиримидин-диона-5,7 (**IV**), т. пл. 267—269° (из воды). В суспензию 1 *г* **IIг** в 100 *мл* воды пропускают Cl_2, нагревают 30 мин., получают 1,1 *г* 3-хлор-5,7-диокси-**II** (**IIе**), т. пл. >300° (из разб. сп.). Аналогично **IV** из 3 *г* 3-бром-5,7-диокси-**II** получают 3,2 *г* 3-бром-1,4,6-триметилпиразол-[4,3-d]-пиримидиндиона-5,7, т. пл. 182—183° (из разб. сп.), который можно получить также бромированием **IV**. Аналогично **IV** (из 3 *г* **IIе** получают 2 *г* 3-хлор-**IV**, т. пл. 175—177° (из разб. сп.), который также образуется при хлорировании **IV**. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 921.

Ю. Розанова

11773. Конденсация хлористого цианура с пиридином и его гомологами. Менон, Натх, Аггарвал (Condensation of cyanuric chloride with pyridine and its homologues. Menon M. C., Nath Bhola, Aggarwal J. S.), Chemistry and Industry, 1956, № 27, 717—718 (англ.)

Конденсацией пиридина и хлористого цианура (**I**) в ацетоне получают в-во (**II**) (R = 2- или 4-пиридил, R′ = 1-пиридил. R″ = OH), превращающееся при кипячении с водой в в-во (**III**) (R = 2- или 4-пиридил). α-(**III**) и γ-Пиколины (**IV**) с **I** образуют красители **II**, где R = N-α-пиколил, R′ = α-пиколинил, R″ = OH и соответственно R = N-γ-пиколил, R′ = γ-пиколинил, R″ = OH. β-Пиколин с **I** образует два пурпурно-красных красителя, один аналогичен получаемым из **III** или **IV**, и другой, не содержащий Cl^-. Li-производные **III** и 2-фенил-γ-пиколил-Zn дают с **I** пурпурно-красные красители **II**, где, по-видимому, R, R′, R″ = α-пиколинил и соответственно R, R′, R″ = γ-(2-фенилпиколинил).

А. Евдокимов-Скопинский

11774. Производные *симм.*-триазина как яды для катализаторов. Бранденбергер, Швицер (s-Triazin-derivate als katalysatorgifte. Brandenberger H., Schwyzer R.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1396—1398 (нем.)

2,4-диокси-(I) и 2,4-диокси-6-карбокси-1,3,5-триазин (II) с хорошими выходами восстанавливаются амальгамой Na в 2,4-диокси-(III) и 2,4-диокси-6-карбокси-5,6-дигидро-1,3,5-триазин (IV) соответственно, однако каталитич. гидрирование (КГ) их над Pt быстро останавливается. Показано, что III—IV, а также 2,4,6-триокси-1,3,5-триазин (V), подобно незамещ. 1,3,5-триазину (РЖХим, 1956, 43193), являются сильными ядами для благородных металлов. Так как вначале при КГ I и II образуются следы III и IV, то нельзя пока решить, являются ли ядами I и II. Эти свойства I и II подтверждают принятое для них недавно строение (РЖХим, 1956, 58208). Добавление 1 *мг* I—V к смеси 10 *мг* 3,4,5-триметоксикоричной к-ты (VI) и 1 *мг* PtO_2 в спирте совершенно прекращает КГ VI. Б. Дубинин

11775. О 1,2,4-триазинах. Сообщение III. 1,2,4-триазины с гетероциклическими и иными остатками в положении 3. Метце (Über 1.2.4-Triazine, III. Mitteilung 1.2.4-Triazine mit substituierten und heterocyclischen Resten in 3-Stellung. Metze Reinhold), Chem. Ber., 1956, **89**, № 9, 2056—2060 (нем.)

Смешением насыщ. водн. или метанольных р-ров гидразидов к-т и 1,2-дикетонов получены моноацилгидразоны $CH_3(COR)=NNHCOR'$ (I), которые при нагревании с NH_3 превращаются в 1,2,4-триазины $CH_3C=NNCR'N=CR$ (II) (ср. сообщение II, РЖХим, 1956, 32528). Р-р или суспензию I в 8-кратном кол-ве абс. спирта нагревают (запаянная трубка, 150°, 10 час.) с 2 молями NH_3 и отфильтровывают II (метод А) или упаривают, остаток кипятят несколько раз с бензином, из которого при охлаждении получают II (метод Б). Перечисляются исходные гидразид к-ты и дикетон, р-ритель, R, R′, выход I в %, т. пл. в °С, метод, выход II в %, т. пл. в °С): гликолевой, диацетил (III), вода, CH_3, CH_2OH, 70, 145, Б, 56, 98; антраниловой, ацетилбензоил, CH_3OH, C_6H_5, $C_6H_4NH_2$-*о*, 94, 178, А, 53, 144; *п*-нитрофенилуксусной, III, CH_3OH, CH_3, $CH_2C_6H_4NO_2$-*п*, 87, 208, добавление воды в спирт. р-р, 57, 91; пирослизевой, III, вода, CH_3, α-фурил, 71, 185, Б, 43, 101; кумариловой, III, вода, CH_3, кумаронил-2, 79, 196, А, 52, 177; α-пирролкарбоновой, III, горячая вода, CH_3, α-пиррил, 82, 198, А, 47, 216 (из хлф.); пиколиновой, ацетилпропионил, CH_3OH, CH_3, α-пиридил, 73, 132, Б, 39, 82; никотиновой, III, вода, CH_3, β-пиридил, 71, 140, Б, 44, 99; изоникотиновой, III, вода, CH_3, γ-пиридил, 76, 142, Б, 58, 123; хинальдиновой, III, горячая вода, CH_3, α-хинолил, 80, 205, А, 41, 185; 2,4-диметилтиазолкарбоновой-5 (IV), III, CH_3OH, CH_3, 2,4-диметил-тиазолил-5, 76, 208, Б (встряхивают с разб. HCl, кислый р-р подщелачивают при 0°), 54, 116 (из воды). 9,3 *г* этилового эфира IV и 5 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 50 *мл* абс. спирта кипятят 10 час., упаривают и получают гидразид IV, выход 83,5%, т. пл. 138° (из бзл.) Б. Дубинин

11776. Образование замещенных 1,2,4-триазациклооктатетраена. Бейер, Пиль (Bilding substituierter 1,2,4-Triaza-cyclooctatetraene. Beyer H., Pyl Th.), Angew. Chemie, 1956, **68**, № 11, 374—375 (нем.)

ω-Бромацетофенон и аминогуанидин (I) в спирт. р-ре HBr образуют бромгидрат ω-бромацетофенонгуанилгидразона (т. пл. 198°), из которого в абс. CH_3OH и избытка безводн. CH_3COONa или NH_3 получают (вероятно через промежуточное образование дибензоилэтилендигуанилгидразона, т. пл. 225°) 1, 2, 4-триаза-3-амино-5,8-дифенилциклооктатетраен $C_6H_5C=NN=C(NH_2)N=C(C_6H_5)CH=CH$ (II), выход ~50%, т. пл. 207° (разл.). II с C_6H_5NCS образуют N-фенил-N′-(1,2,4-триаза-5,8-дифенилциклооктатетраенил)-тиомочевину, т. пл. 186°. При окислении II H_2O_2 в щел. р-ре получают 3,3′-*азо*-(1,2-4-триаза-5, 8-дифенилциклооктатетраен), т. пл. 226°. II с изоамилнитритом образуют нитрозопроизводное II, т. пл. 144°. Аналогично II из 4-хлор-ω-бромацетофенона, 4-ω-дибромацетофенона и I получают соответственно 1,2,4-триаза-3-амино-5, 8-ди-(*п*-хлорфенилциклооктатетраен, т. пл. 233°, и 1,2,4-триаза-3-амино-5,8-ди-(*п*-бромфенил)-циклооктатетраен, т. пл. 240°. Ю. Розанова

11777. Удобный синтез триптаминов и тетрагидро-β-карболинов. Абрамович, Шапиро (A convenient synthesis of tryptamines and tetrahydro-β-carbolines. Abramovitch R. A., Shapiro D.), Chemistry and Industry, 1955, № 40, 1255 (англ.)

Пиперидон-2-карбоновая-(3) к-та с хлористым фенилдиазонием образует 3-фенилгидразон пиперидиндиона-2,3, т. пл. 244—245° (разл.), который обработкой полифосфорной к-той при 100° превращают в 1-кето-1,2,3,4-тетрагидро-β-карболин (I), т. пл. 183—185°; пикрат, т. пл. 195—197°. Из I щел. гидролизом по описанной методике (Keimatsu и др., J. Pharmac, Soc. Japan, 1928, **48**, 762) получают триптаминкарбоновую-2 к-ту, т. пл. 241—242°, из которой действием HCl (к-той) получают триптамин, т. пл. 115°; пикрат т. пл. 245—246° (разл.). Аналогично из 3-*п*-метоксифенилгидразона пиперидиндиона-2,3 (т. пл. 176—177°) при действии 70%-ной муравьиной к-ты получают 6-метокси-1-кето-1,2,3,4-тетрагидро-β-карболин, т. пл. 275—277°, и затем 5-метокситриптаминкарбоновую-2 к-ту (т. пл. 246—247°), и 5-метокситриптамин (II), т. пл. 120—121°; пикрат, т. пл. 219°. II может быть превращен в серотонин. Из 3-*п*-бензилоксифенилгидразона пиперидиндиона-2,3 (т. пл. 185—186°) через 6-бензилокси-1-кето-1,2,3,4-тетрагидро-β-карболин (т. пл. 199—201°) получают 5-бензилокситриптамин-2-карбоновую к-ту (III), т. пл. 243—244°. Попытка получить из III 5-бензилокситриптамин не удалась; восстановлением I Na в пропиловом или бутиловом спирте получают 1,2,3,4-тетрагидро-β-карболин. В. Евдаков

11778. Изучение стереохимии. III. Алканоламины (3). Действие метилирующих агентов на *dl*-ψ-2,4-диметил-5-фенилоксазолин. Тагути, Кодзима (立體化學の研究. 第 3 報. アルカノ ールアミン. その 3. *dl*-φ-2,4-Dimethyl-5-phenyloxazoline に對するメチル化劑 の作用. 田口胤三, 小島正治), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 12, 1293—1295 (япон.; рез. англ.)

Для обобщения нового метода N-моноалкилирования β-аминоспиртов проведен ряд р-ций. При восстановлении $C_6H_5CH(OH)CH(NO_2)CH_3$ при помощи Zn и H_2SO_4 и обработке продукта $(CH_3CO)_2O$ получают смесь (А) *dl*-$C_6H_5CH(OH)CH(NHCOCH_3)CH_3$ (I) и его ψ-изомера. К 9,4 *г* смеси А добавляют по каплям конц. H_2SO_4, р-р выливают на лед, нейтрализуют K_2CO_3, маслянистый слой извлекают эфиром, перегоняют, получают 5,5 *г* *dl*-ψ-2,4-диметил-5-фенил-2-оксазолина (II), т. кип. 88—90°/4 *мм*; пикрат, т. пл. 144—145°. 0,7 *г* II кипятят 2 часа с 5 *г* лед. CH_3COOH и 0,2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, добавляют 100 *мл* воды, нейтрализуют $NaHCO_3$, извлекают эфиром, упаривают, остаток нагревают 1 час при 100° с 6 *мл* 5%-ного NaOH, получают I, выход 0,5 *г*, т. пл. 133—135° (из эф-ацетона); 0,7 *г* II сплавляют при 180° с 0,8 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2OCH_3$, добавляют разб. спирт и пикрат Na, получают пикрат *dl*-ψ-$C_6H_5CH(OCOCH_3)CH(NHCH_3)CH_3$ (III), т. пл. 116—117°. 1 *г* II в 5 *мл* C_6H_6 обрабатывают 1 *г* $(CH_3)_2SO_4$, C_6H_6-слой упаривают, из остатка при действии пикрата Na получают 0,7 *г*

III. 1 *г* II, 1 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и 5 *мл* C_6H_6 обрабатывают, как выше, C_6H_6-слой удаляют, нижний слой кипятят 3 часа с 5 *мл* CH_3COOH, 0,2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1 *г* CH_3COONa, добавляют 100 *мл* воды, нейтрализуют $NaHCO_3$, извлекают эфиром, экстракт (0,9 *г*) кипятят 1,5 часа с 3 *мл* 10%-ного NaOH, получают 0,6 *г* *dl*-эфедрина, т. кип. 105—115°/4 *мм*, т. пл. 68—74°; HCl-соль, т. пл. 185—187°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 68464.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 22, 15862, K. Kitsuta

11779. Образование, состав и свойства некоторых производных 2,4-двузамещенных 5-аминооксазолов. II. 2-арил (алкил)-4-фенил-5-арилиденаминооксазолы. Лихтенберг, Флёри (Formation, constitution et propriétés de quelques dérivés d'amino-5 oxazoles-2,4 disubstitués. 2-e mémoire: aryl (alcoyl)-2 phényl-4 arylidène amino-5 oxazoles. Lichtenberger Jean, Feeury Jean-Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8-9, 1814—1192 (франц.)

В продолжение ранее начатых исследований (см. сообщение I, РЖХим, 1956, 64972) р-цией α-фенил-α-ациламиноацетонитрилов $CNCH(C_6H_5)NHCOR$ (I) с ароматич. или алифатич. альдегидами R^1CHO синтезированы 2-арил-(алкил)-4-фенил-5-арилиденаминооксазолы (II—XI, а—е); при проведении этой р-ции с I, R $=C_6H_5$, (Ia) в отсутствие альдегида выделен хлорид α-фенил-α-бензоиламиноацетонитрилия $C_6H_5CONHCH(C_6H_5)C\equiv N^+, Cl^-$ (XII), который при быстром разбавлении водой его метанольного р-ра превращается в 2,4-дифенил-5-аминооксазол (XIII), т. пл. 139—139,5° (из CH_3OH); ацетильное производное, т. пл. 175—175,5°, а при медленном разбавлении — гидролизуется в исходный Ia; как Ia, так и XII при р-ции с C_6H_5CHO превращаются в IIa и, следовательно, являются промежуточными в-вами в его синтезе; образование из XII, в зависимости от условий, Ia или XIII заставляет предположить существование в р-ре равновесной смеси Ia с таутомерной циклич. формой. Строение XIII помимо аналитич. данных, подтверждено образованием ацетильного производного и гидролизом в α-фенилгиппуровую к-ту (XIV). При аналогичной р-ции I с глиоксалем образуются 1,1' *бис*-(5-метиламино-2-арил-4-фенилоксазолы) (XVa—д). II—XI не растворяются в воде и поэтому устойчивы к водн. р-рам щелочей и к-т, но гидролизуются 80%-ной CH_3COOH или 10%-ным метанольным р-ром NaOH, неустойчивы к УФ-облучению в р-ре $CHCl_3$, образуют синие флуоресцирующие р-ры в органич. р-рителях и являются нестойкими к свету красителями для нейлона и ацетилцеллюлозы. IIв восстановлен над скелетным Ni и строение полученного амина (XVI) доказано встречным синтезом его ацетата из Ia и *n*-ацетиламинобензальдегида (XVII). Аналогично VIa восстановлен в 2-*n*-аминофенил-4-фенил-5-бензальаминооксазол(XVIII), т. пл. 188—189°; ацетат, т. пл. 245°. Исследованы УФ- и ИК-спектры поглощения II—XI и XV. К 106 *г* C_6H_5CHO приливают при —15° каплю спирт. р-ра NH_3, постепенно добавляют 27 *г* HCN, затем 50 *мл* спирта, в р-р пропускают 17 *г* NH_3, оставляют на 48 час. в охлаждающей смеси и отделяют α-фенил-α-аминоацетонитрил (XIX), выход 40%. К 0,35 моля XIX в 50 *мл* эфира и 0,1 *л* пиридина добавляют при —5° 0,5 моля C_6H_5COCl в 50 *мл* эфира, нагревают до 20° и отделяют Ia, выход 92,5%, т. пл. 156,5°. Аналогично получены I (указаны R, выход в % и т. пл. в °C (из сп.)): CH_3, 100, 111—112; *n*-$CH_3C_6H_4$, 83, 154; *n*-$NO_2C_6H_4$, 83, 160,5—161; $C_6H_5CH{=}CH$, 78, 164,5—165,5; *м*-$CF_3C_6H_4$, 76, 174,5. 5 ммоля I, 0,02 моля R'CHO и 0,5 *г* $ZnCl_2$ нагревают 1 час при 140—150°, приливают 50 *мл* CH_3OH, или в р-р 0,02 моля R'CHO и 0,01 моля I в 50 *мл* CH_3OH или $CHCl_3$ пропускают при 20° HCl (газ.) и получают с почти колич. выходами (указаны в-во, т. пл. в °C): IIa, 157,5—158,5 (из сп.); IIб, 192—193 (из CH_3COOH (XX)); IIв, 211—212 (из XX); IIг, 162—163 (из XX); IIд 146—147 (из сп.); IIе 97—98 (из сп.-воды); IIIa, 187,5 (из XX); IIIб, 206; IIIв, 199—200 (из XX); IIIг, 165 (из XX); IIIд 194—195; IVa, 168,5 (из XX); IVб, 174 (из XX); IVв, 219,5 (из XX); IVг, 143 (из XX); IVд, 152,5 (из XX); Va, 194—195,5 (из XX или $C_6H_5NO_2$ (XXI)); Vб, 221 (из XX); Vв, 266—267 (из XXI); Vг, 195 (из XX); Vд, 148,5 (из CH_3OH); Ve, 155—156 (из сп.); VIa 237,5 (из XX или XXI); VIб, 215 (из XX); VIв, 277,5 (из XXI); VIг, 227 (из XX); VIд, 191 (из XXI); VIe, 179,5; VIIa, 199,5 (из XXI); VIIб, 170, VIIв, 214—215 (из XXI); VIIг, 160, VIIд, 189—190; VIIIa, 202—203 (из XXI); VIIIб, 207,5 (из сп.); VIIIв, 231,5 (из XXI); VIIIг, 178 (из сп.); VIIIд, 176,5 (из XX); IXa, 183 (из XX); IXб, 157; IXв, 240—241 (из XXI); IXг, 154,5; IXд, 164; Xa, 183 (из XX); Xб, 185—186; X в, 213—214 (из XX); Xг, 149; Xд, 170—175; XIa, 182—183 (из толуола); XIб, 228 (из толуола-

C_6H_5—C=C—N=CHR' (кольцо: N, O, CR) II—XI; [C_6H_5—C=C—N=CH— (кольцо: N, O, CR)] XV $_2$

II R' = C_6H_5; III R' = *n*-$CH_3C_6H_4$; IV R' = *o*-$NO_2C_6H_4$; V R' = *м*-$NO_2C_6H_4$; VI R' = *n*-NO_2=C_6H_4; VII R' = $C_6H_5CH=CH$; VIII R' = *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$; IX R' = *o*-ClC_6H_4; X R' = *o*-HOC_6H_4; а R = C_6H_5; б R = *n*-$CH_3C_6H_4$; в R = *n*-$NO_2C_6H_4$; г R = *м*-$CF_3C_6H_4$; д R = $C_6H_5CH=CH$; е R = CH_3; XI R = C_6H_5; а R' = *n*-ClC_6H_4; б R' = *м*-HOC_6H_4; в R' = *n*-HOC_6H_4; XV а R = C_6H_5; б R = *n*-$CH_3C_6H_4$; в R = *n*-$NO_2C_6H_4$; г R = *м*-$CF_3C_6H_4$; д R = $C_6H_5CH=CH$

-лигр.) XIв 208 (из толуола-лигр.). Аналогично получают XV, крист. из XXI; XVa, 292—293; XVб, 264—265; XVв, 328 (разл.) XVг; 272—273; XVд, 269,5. В р-р 26 *г* Ia в 0,5 *л* $CHCl_3$ пропускают HCl (газ) и получают XII, выход 25 *г*, т. пл. 110—130° (разл.). К 1 *г* XII в 30 *мл* CH_3OH добавляют 1 *г* C_6H_5CHO, смесь оставляют на 24 часа на холоду и отделяют IIa. К 2 *г* Ia в 30 *мл* CH_3COOH добавляют 30 *мл* конц. HCl, оставляют на 30 мин. на холоду, выливают на лед и получают амид XIV, т. пл. 193,5—194°. 5 *г* IIв в 0,2 *л* спирта гидрируют над 10 *г* скелетного Ni, р-р охлаждают до —10° и получают XVI, выход 80%, т. пл. 208°; ацетильное производное, т. пл. 268°. К 0,5 *г* XVII и 0,5 *г* Ia добавляют 50 *мл* спирта, содержащего 3 *мл* конц. HCl, и получают XVI. 1,1 *г* XVI или XVIII в 30 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* конц. HCl диазотируют при 0° 0,23 *г* $NaNO_2$, полученный р-р соли диазония сочетают с β-нафтолом и получают соответствующие диазосоединения, выход 80%, т. пл. 186—188° и 194°.

Д. Витковский

11780. Циклизация 1-(оксиалкил)-гуанидинов и нитрогуанидинов в циклопсевдомочевины. Фишбейн, Галлаган (The cyclization of 1-(hydroxyalkyl) guanidines and nitroguanidines to cyclicpseudoureas. Fishbein Lawrence, Gallaghan John A.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 4, 434—435 (англ.)

1-(β-оксиэтил)-, 1-(β-оксипропил)-и 1-(γ-оксипропил)-гуанидины (Ia—в) и нитрогуанидины при нагревании циклизуются в циклопсевдомочевины (IIa—в) соответственно: первые с отщеплением NH_3, а последние — N_2O и воды. II охарактеризованы их пикратами, нитратами и салицилатами, которые были идентичны полученным по методу Габриеля. Нитраты приготовлены из соответствующих пикратов с 20%-ной HNO_3, а салицилаты — ранее описанным методом (Basterfield, Powell, Can. J. Research, 1929, 1, 261). 1-(ω-оксибутил)-3-нитрогуанидин в этих условиях семичленной циклопсевдомочевины не образует. Ia нагревают при 80° 6 час., получают IIa ($OCH_2CH_2N{=}CNH_2$), выход 85%; пикрат, т. пл. 190—191° (из сп.); нитрат, т. пл. 125—126° (из сп.-воды, 1: 1); салицилат, т. пл. 139—141°. 3,3 *г* 3-нитро-Iб в 75 *мл* *н*-C_4H_9OH кипятят 16 час. и

упаривают в вакууме, выход IIб 56%; пикрат, т. пл. 187—189° (из сп.); нитрат, т. пл. 153—156°, салицилат, т. пл. 140—141°. Аналогично из 3-нитро-Iв получают IIв, выход 70%, которая получена также из Iв, выход 90%; пикрат, т. пл. 199—200° (из сп.); нитрат, т. пл. 155—157°; салицилат, т. пл. 139—140. М. Линькова

11781. **О производных 5-нитротетрагидро-1,3-оксазина, замещенных в положении 2. Пиотровская, Урбанский** (On the formation of derivatives of 5-nitrotetrahydro-1,3-oxazine substituted in position 2. Piotrowska H., Urbanski T.), Bull. Acad. polon. sci., 1955, Cl. 3,3, № 7, 389—390 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 39594.

11782. **Новые эфиры карбаминовой кислоты, обладающие местно-анестезирующим действием. IV. Производные β-морфолиноэтилового эфира и β-морфолиноэтиламида *п*-аминобензойной кислоты. Шабрие, Нажер, Джудичелли, Вуазине** (Nouveaux carbamates doués d'activité anesthésique locale. 4e mémoire. Dérivés du *p*-aminobenzoate de β-morpholinoéthyle et du β-morpholinoéthyle *p*-aminobenzamide. Chabrier Pierre, Najer Henry, Giudicelli René, Voisinet Éva), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8—9, 1134—1137 (франц.)

Взаимодействием эфиров хлоругольной к-ты ClCOOR (I) с хлоргидратами β-морфилиноэтилового эфира (II) и β-морфолинэтиламида (III) *п*-аминобензойной к-ты синтезированы соответствующие эфиры карбаминовых к-т (IVа—к) и (Vа—д). Местно-анестезирующая активность этих соединений значительно уступает активности их аналогов, в которых остаток морфолина замещен группой $N(C_2H_5)_2$. II и III получены р-цией хлорангидрида (VIa) *п*-нитробензойной к-ты (VI) с β-морфолиноэтанолом (VIII) или β-морфолиноэтиламином (VIII) и каталитич. восстановлением образующихся хлоргидратов β-морфолиноэтилового эфира (IX) или β-морфолиноэтиламида (X) VI. К охлаждаемому р-ру 0,55 моля VIa в 0,5 *л* эфира постепенно приливают 0,5 моля VII в 0,5 *л* эфира, смесь оставляют на 24 часа при 20° и отделяют IX, выход 49%, т. пл. 196° (из CH_3OH). Аналогично из 0,11 моля VIa в 0,2 *л* эфира и 0,1 моля VII в 0,2 *л* эфира (20 час., 0°, 16 час., 20°) получают X, выход 83%, т. пл. 210° (из CH_3OH). 0,1 моля IX в 250 *мл* CH_3OH гидрируют при 80 *ат* над 10 *г* 5%-ного Pd/C и получают II, выход 80%, т. пл. 232° (из CH_3OH). 0,06 моля X в 0,2 *л* CH_3OH гидрируют при 70 *ат* над 10 *г* 5%-ного Pd/C и получают III, выход 78%, т. пл. 217° (из CH_3OH). К 0,02 моля II в 20 *мл* воды добавляют при 50° 0,02 моля I, размешивают 5 час, оставляют на ~ 16 час. при 0° и отделяют IV (указаны выход в %,

ROOCNH—C_6H_4—COXCH$_2$CH$_2$N(морфолин)O·HCl

IV X = O; а R = CH_3, б R = C_2H_5, в R = *н*-C_3H_7, г R = *н*-C_4H_9, д R = *изо*-C_4H_9, е R = *н*-C_5H_{11}, ж R = *н*-C_6H_{13}, з R = *н*-C_7H_{15}, и R = $CH_2C_6H_5$, к R = $CH_2CH_2C_6H_5$; V X = NH; а R = C_2H_5, б R = *н*-C_4H_9, в R = *н*-C_6H_{13}, г R = *н*-C_7H_{15}, д R = *н*-C_8H_{17}

т. пл. в °С): IVа, 58, 255; IVб, 85, 204; IVв, 60, 214; IVг, 26, 206; IVд, 57, 219; IVе, 50, 185; IVж, 31, 180; IVз, 20, 193; IVи, 48, 195; IVк, 52, 197 (IVа кристаллизован из водн. сп.) (1 : 1) IVд — из сп.-$CH_3COC_2H_5$ (1 : 1); остальные IV — из сп.). К 0,01 моля III в 20 *мл* воды добавляют при 50—60° 0,01 моля I, размешивают 8 час., оставляют на ~ 16 час. при 20°, отгоняют в вакууме воду и извлекают спиртом V (указан выход в %, т. пл. в °С): Vа, 98, 223; Vб, 65, 162; Vв, 36, 160; Vг, 59, 172; Vд, 54, 152 (все V кристаллизованы из сп.). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 71743. Д. Витковский

11783. **Письмо в редакцию. Мушкало Л. К.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 6, 1809

Заметка по поводу приоритета в получении 4-метил-2-β-(диметиламинометил)-метилтиазола р-цией Манниха (см. РЖХим, 1956, 71745). М. А.

11784. **Некоторые производные роданина и тиазолинона. Лапьер** (Quelques dérivés de la rhodanine et de la thiazolinone. Lapière Charles), J. pharmac. Belgique, 1956, 11, № 1—2, 3—8 (франц.)

Взаимодействием роданина (I) с ароматич. и гетероциклич. альдегидами (II) в присутствии NH_3 и NH_4Cl (см. Girard, Ann. Chim., 1941, 16, 326) получен ряд 5-аралкилидентиазолидон-4-тионов-2 (III). В присутствии морфолина (IV) или пиперидина (V) происходит одновременно замена SH-группы в таутомерной форме I на остаток IV или V, сопровождаемая выделением H_2S и образованием 2-замещ. производных 5-аралкилидентиазолинона-4 (VI). К р-ру 10 ммолей I в 10 *мл* спирта прибавляют 10 ммолей II, 1 *мл* конц. NH_4OH и р-р 0,65 *г* NH_4Cl в 1,3 *мл* воды, кипятят 2 часа и разбавляют водой (указаны циклич. радикал аралкилиденовой группы III, т. пл. в °С): C_6H_5, 202—202,5 (из сп.); 2'-HOC_6H_4, 215—216 (из 20%-ного сп.); 3'-CH_3O-4'-HOC_6H_3, 224—225 (из 30%-ного сп.); 4'-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 273—274 (разл., из сп.); фурил-2', 224—226 (из толуола); пиридил-4'; 279 (разл., из $C_6H_5NO_2$); хлоргидрат, т. пл. 295 (разл., из разб. HCl); пиридил-3', 300 (разл., из CH_3COOH); хлоргидрат, т. пл. 302—303 (разл., из разб. HCl); пиридил-2', 247—250 (разл., из сп.). Выход III при р-ции с ароматич. II составляет 80—90%. К р-ру 10 ммолей I в 15 *мл* спирта прибавляют 10 ммолей II в 20 ммолей IV (или V), кипятят до прекращения выделения H_2S (~ 2 часа) и разбавляют водой. Получены следующие VI (указаны циклич. радикал аралкилиденовой группы, заместитель в положении 2, т. пл. в °С): C_6H_5, N-морфолил, 196—198 (из бзл.); 2'-HOC_6H_4, N-морфолил, 255 (разл., из CH_3COOH); 3'-CH_3O-4'-HOC_6H_3, N-морфолил, 248—250 (последовательно из сп. и толуола); 4-$(CH_3)_2NC_6H_4$, N-морфолил, 243—244 (из сп.); фурил-2', N-морфолил, 217,5—218 (из сп.); пиридил-3', N-морфолил, 222—223 (из сп.); пиридил-2', N-морфолил, 238—240 (из сп.); 2'-HOC_6H_4, N-пиперидил, 261 (разб., из сп.). А. Гуревич

11785. **О строении дисульфамидов тиазола. Постовский И. Я., Кушкин Б. В.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 7, 2052—2058

Попеременным введением двух различных сульфарильных остатков в 2-аминотиазол (I) получены изомерные дисульфамиды: так р-цией I с *п*-хлорбензолсульфохлоридом (II) и взаимодействием полученного 2-(*п*-хлорбензолсульфамидо)-тиазола (III) с ацетилсульфанилхлоридом (IV) синтезирован 2-(*п*-хлорбензолсульфамидо) 3-(ацетилсульфанилил)-тиазолин-4 (V); а из 2-ацетилсульфаниламинотиазола (VI) и II получен 2-ацетилсульфанилилимидо-3-(*п*-хлорбензолсульфонил)-тиазолин-4 (VII); аналогично из 2-бензолсульфониламидотиазола и IV синтезирован 2-(бензолсульфонилимидо-3-(ацетилсульфанилил)-тиазолин-4 (VIII); а из VI и бензолсульфохлорида — 2-(ацетилсульфанилилимидо)-3-(бензолсульфанил)-тиазолин-4 (IX), Строение V, VII, VIII и IX доказано их аммонолизом 15%-ным р-ром NH_3 (4 часа, 70°), причем получены соответственно: VI и *п*-хлорбензолсульфамид; III и ацетилсульфониламид (X); III и X; VI и бензолсульфамид; строение V, VII, VIII и IX подтверждено также данными УФ-спектров. К 6 *г* I в 18 *мл* пиридина добавляют при 25° 12,6 *г* II, нагревают 3 часа при 60—70°, затем 2 часа при 90—95°, приливают 50 *мл* воды, отделяют Na-соль III и выделяют III, выход 48,7%, т. пл. 198—199° (из сп.). 5,5 *г* III, 15 *мл* пиридина и 4,7 *г* IV оставляют на 8 час. и получают V, выход 74,2%, т. пл. 164—166° (из сп.). Аналогично получают VII, выход 74%, т. пл. 162—164° (из сп.), и IX, выход 58%, т. пл. 155—157° (из сп.). Д. Витковский

11786. Реакции взаимодействия ацилсульфанилилхлорида с 2-аминотиазолом. I. Изучение взаимодействия ди-(карбометоксисульфанилил)-аминотиазола с 2-аминотиазолом. Ясницкий Б. Г., Дольберг Е. Б., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 7, 2046—2049

Изучена кинетика взаимодействия ди-(карбометоксисульфанилил)-аминотиазола (I) с 2-аминотиазолом (II) в C_6H_5Cl. Установлено, что выход монокарбометоксисульфанилиламинотиазола (III) значительно ниже теоретич. вследствие образования побочных продуктов. Приведены кинетич. кривые зависимости выхода III от продолжительности и т-ры р-ции. Найдены средние значения констант скорости образования III из I при 100 и 135°, равные $(1{,}32\pm25\%)\cdot10^{-3}$ моль$^{-1}$ мин$^{-1}$ и $(4{,}41\pm21\%)\cdot10^{-3}$ моль$^{-1}$ мин$^{-1}$ соответственно. Вычислена энергия активации процесса, равная 12000 *кал*. Из карбометоксисульфанилилхлорида и хлоргидрата II получают I, т. пл. 196—197° (из сп.). В 100 *мл* C_6H_5Cl вносят при 120° 3 *г* II и 15,78 *г* I, смесь нагревают 1 час при 130°, охлаждают, фильтруют, получают в фильтрате II, из 14,5 *г* осадка выделяют I и III, выход 19,3%, т. пл. 236,5°. Т. Краснова

11787. Нуклеофильная реакционная способность алкилиденовых производных циклических кетометиленовых соединений. Нотт (The Nucleophilic reactivity of alkylidene derivatives of cyclic ketomethylene Compounds. Knott Edward B.), J. Chem. Soc., 1954, May, 1490—1501 (англ.)

Конденсацией солей циклич. четвертичных аммонийных оснований с 5-алкилиденроданинами $R^1C(R^2)=$ $=\overline{CSC(S)N(R)CO}$ (Iа—л), а также с 1′-алкокси или 1′-алкилтиоэтиленденпроизводными циклич. кетометиленовых соединений (см. РЖХим, 1955, 23765) получены мероцианиновые красители (КР) общей ф-лы (II). Р-ция протекает между электрофильными группировками оснований (напр., SC_2H_5) и нуклеофильными CH_3-группами I и аналогичных соединений. Обработкой II n-$CH_3C_6H_4SO_2OCH_3$ (III) получают n-толуолсульфонаты 2-метилтио-4-оксотиазолидиния, дающие с I трехъядерные КР ф-л (IV—VII). КР типа IV и VI ($A=R^1R^2NCR^3=$, $m=0$) получают также из I и солей четвертичных оксаминов (см. ссылку). Они окрашены значительно выше, чем соответствующие мероцианиновые КР. IV с $R^1=OR$ или SR ($m=n=1$) значительно лучше растворимы в органич. р-рителях, чем КР с другими R^1. Из некоторых IV ($m=n=1$, $R^3=OC_2H_5$ или SC_2H_5) р-цией с I и аналогичными соединениями методом, примененным для получения IV—VII, синтезированы сложные четырехъядерные КР общей ф-лы (VIII, где $Z=CH_2COOC_2H_5$). Для всех полученных КР измерены $\lambda_{макс}$. Введение в данные КР группы OC_2H_5 вместо H производит гипсохромный, введение SC_2H_5 — значительный батохромный эффект. Для VIII с $m=1$ характерно

$$\overline{RN-A-X-C}(=CHCH=)_mCH(CH=CH)_nCR^1=Б \quad \text{II}$$

$$\overline{SC[(=CR^1CR=)_mA]CONR^2C}(=CHCR^3=)_n\overline{CSCSNR^4CO} \quad \text{IV}$$

$$\overline{CH_3NC(=CHCH=A)COSC}=CHCR=\overline{CCOSC(SC_2H_5)=N} \quad \text{V}$$

$$\overline{SC[(=CRCH=)_mA]CONR^1C}=CHCR^2=\overline{CCOSC(SC_2H_5)=N} \quad \text{VI}$$

$$\overline{RNC[(=CHCH=)_mA]COSC}(=CHCR^1=)_n\overline{CSCSNR^2CO} \quad \text{VII}$$

$$\overline{CH_3NC(=CHCH=A)COSC}=CHCR=\overline{CCONZC}(=CHCR^1=)_mB \quad \text{VIII}$$

$$\overline{C_2H_5NC_6H_4-X-C}=CHCOC=\overline{C(OH)NRCSS} \quad \text{IX}$$

поглощение почти исключительно в ИК-области, что, по-видимому, уникально для неионных КР; эти КР растворимы в C_6H_6 и ацетоне и имеют более низкие т-ры плавления, чем трехъядерные КР. II с $m=n=0$, $R^2=OC_2H_5$, легко гидролизуются водно-спирт. щелочами в кетоны (IX), растворимые в щелочах. Сильные десенсибилизирующие свойства I увеличиваются в КР, полученных из них. Для одного из II (см. ниже) фракционной кристаллизацией из спирта выделены 3 кристаллич. формы с различными т-рами плавления, но с одинаковыми спектральными и фотосенсибилизационными характеристиками. Кипятят 1 час 2,2 *г* 3-этоксикарбонилметилроданина (X) с 1 *мл* CH_3CHO, 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1,2 *г* безводн. CH_3COONa, добавляя каждые 15 мин. по 1 *мл* CH_3CHO. Прибавляют 5 *мл* CH_3COOH и выливают в воду. Выход Iа ($R=CH_2COOC_2H_5$, $R^1=CH_3$, $R^2=H$) 100%, т. пл. 69°. Нагревают в автоклаве (~100°, 1 час) 8,65 *г* 3-аллилроданина (XI) с 6,0 *г* CH_3COONa, 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 *мл* CH_3CHO. Выход Iб ($R=CH_2CH=CH_2$ в дальнейшем «C_3H_5», $R^1=CH_3$, $R^2=H$) 65%, т. кип. 119—123°/3 *мм*, т. пл. 37°. Кипятят 10 мин. 11,0 *г* X, 9,0 *мл* $CH_3CH=CHCHO$, 75 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 6,0 *г* CH_3COONa. Выход Iв ($R=CH_2COOC_2H_5$; $R^1=CH_3CH=CH$, $R^2=H$) 44,5%, т. пл. 104°. Аналогично получают Iг ($R=C_3H_5$, $R^1=CH_3CH=CH$, $R^2=H$) и Iд ($R=C_2H_5$, $R^1=CH_3CH=CH$, $R^2=H$) с выходом соответственно 51,5 и 63%, т. пл. 92° и 87—88°. Из 22,0 *г* X с 30 *г* безводн. $ZnCl_2$ и 250 *мл* сухого ацетона (автоклав, 4 часа, ~100°) получают (разбавление 1 *л* воды) Iе ($R=CH_2COOC_2H_5$, $R^1=R^2=CH_3$) с выходом 64%, т. пл. 75°. Выход Iж ($R=CH_2COOH$, $R^1=R^2=CH_3$), полученного аналогично из 3-карбоксиметилроданина (XII), 26%, т. пл. 162—168° (из водн. сп.). Из 17,3 *г* XI, 27 *г* $ZnCl_2$ и 250 *мл* ацетона (автоклав, 8 час., ~100°) получают Iз ($R=C_3H_5$, $R^1=R^2=CH_3$), выход 87%, т. пл. 53°. Нагревают 5 час. (~100°) 4,4 *г* X с 1,8 *г* диацетила и 5,4 *г* $ZnCl_2$ в 10 *мл* диоксана. Выход Iи ($R=CH_2COOC_2H_5$, $R^1=CH_3$, $R^2=COCH_3$) 31,5%, т. пл. 111° (из сп.). Из 7,65 *г* XII, 3,6 *мл* диацетила и 10,8 *г* $ZnCl_2$ в 20 *мл* диоксана получают (5 час. при ~100°) Iк ($R=CH_2COOH$, $R^1=CH_3$, $R^2=COCH_3$), выход 77,5%, т. пл. 207° (из CH_3OH). Р-цией в среде $н$-C_4H_9OH (20 час.) получен *н*-бутиловый эфир Iк (7,7 *г*), т. пл. 58—59° (из CH_3OH). Кипятят 17 час. 9,5 *г* XII, 5 *мл* $CH_3COCOOH$ и 13,5 *г* $ZnCl_2$ в 35 *мл* CH_3OH и обрабатывают водой. Выход Iл ($R=CH_2COOCH_3$, $R^1=CH_3$, $R^2=COOCH_3$) 59%, т. пл. 87—88°. В спирте или $н$-C_4H_9OH получают соответствующие эфиры Iл: диэтиловый (выход 49%, т. пл. 68°) и ди-*н*-бутиловый, выход 52%, т. пл. 52° (из CH_3OH). Из двух возможных геометрич. форм I и—л выделена только одна, по-видимому, имеющая *цис*-расположение CH_3-группы и кетогруппы кольца. Все I, кроме оговоренных, кристаллизуют из *изо*-C_3H_7OH. Нагревают (30 мин. ~100°) 2 *г* n-толуолсульфоэтилата 2-этилтиобензтиазола (XIII) с 1,2 *г* Iг и 0,8 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 10 *мл* пиридина и добавляют 20 *мл* спирта. Выход II ($A=C_6H_4$, $X=S$, $R=C_2H_5$, $m=0$, $n=1$, $R^1=H$, $Б=\overline{CSCSN(C_3H_5)CO}$) 57%, т. пл. 220° (из бзл.), $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) 605 *мμ*. Кипятят 5 мин. 2 *г* XIII с 1,4 *г* Iи и 0,8 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в в 10 *мл* спирта. Выход II ($A=C_6H_4$, $X=S$, $R=C_2H_5$, $m=n=0$, $R^1=COCH_3$, $Б=\overline{CSCSN(CH_2COOC_2H_5)CO}$ 62,5%, т. пл. 195° (из бзл.), $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) 520 *мμ*. Аналогично получают прочие II (нагревание в пиридине при ~100° 5—30 мин., кипячение в спирте 2—30 мин.). Перечислены Б (в начале каждой подгруппы), *m*, *n*, X, R^1, исходные в-ва, р-ритель (пиридин — II, спирт —

сп.), выход в %, т. пл. в °C, $\lambda_{макс}$ в CH_3OH (кроме оговоренной) в $m\mu$, $A = C_6H_4$ и $R = C_2H_5$ (кроме оговоренных): $Б = CSCSN(CH_2COOC_2H_5)CO$, 0, 1 S, $COCH_3$, *n*-толуолсульфоэтилат 2, 2'-ацетанилидовинилбензтиазола (**XIV** — основание), **Iн**, сп., 42, 156 (из сп.), 653; 0, 0, S, OC_2H_5, 52, 127 (из бзл.-петр. эф.), 516 (**IIа**); 0,1, S, OC_2H_5, 88, 171 (из бзл.-петр эф), 610; 1, 1, S, OC_2H_5, йодэтилат 2,4'-ацетанилидобута-2,4-диенилбензтиазола, 3-этоксикарбонилметил-5,1'-этоксиэтилиденроданин, сп., 44,187 (из бзл.-сп.), 620; 0, 0, S, SC_2H_5, **XIII**, 3-этоксикарбонилметил-5,1'-этилтиоэтилиденроданин (**XV**), сп., 58, 157 (из сп.), 561: 0, 0, S, *n*-$CH_3C_6H_4S$, 34,237—239, (из бзл.-сп.), 566; 0, 0, S, *н*-$C_8H_{17}S$, 41, 103 (из сп.), 570; 0, 1, O, SC_2H_5, йодэтилат 2,2'-ацетанилидовинилбензоксазола (**XVI**), **XV**, сп., 44,172 (из сп.), 608; 0, 1, S, SC_2H_5, 69, 174 (из бзл.-петр. эф.), 643; $A = 1,2\text{-}C_{10}H_6$, 0, 1, S, OCH_3, 43, 184 (из бзл.-сп.), 642 (в пиридине); $Б = CSC(S)N(CH_2COOCH_3)CO$, $A = (CH_2)_2$, 0, 0, S, $R = CH_3$, $COOCH_3$ *n*-толуолсульфометилат 2-метилтиотиазолина (**XVII**), **Iл**, сп., 51,5, 178 (из бзл.-сп.), 462, $A = (CH_2)_2$, 0, 0, S ($R = CH_3$), SC_2H_5, **XVII**, **XV**, П; 64,5, 139—143 (фиолетовые иглы из сп.), 152—154 (красные чешуйки из разб. сп.), 131 (красные иглы из сп.), 515; $Б = CSC(S)N(C_3H_5)CO$, 1, 1, S, H, йодэтилат **XIV**, **Iг**, П, 49,5, 212 (из бзл.), 630; $A = 1,2\text{-}C_{10}H_6$, 0, 1, S, CH_3, йодэтилат 2,2'-ацетанилидовинилнафт (1', 2'-4,5)-тиазола, **Iз**, П, 62,0, 245 (из П-сп.), 610; $Б = CCOSC(C_2H_5) = N$, 0, 0, $CH = CH$, OC_2H_5, *n*-толуолсульфоэтилат 2-этилтиохинолина, 4—1'-этоксиэтилиден-2-этилтиотиазолон-5, П, 54,5, 176 (из CH_3OH), 545, 0, 0, S, SC_2H_5, **XIII**, 2-этилтио-4, 1'-этилтиэтилидентиазолин-5, сп., 54, 113 (из сп.), 557; 0, 1, S, SC_2H_5, 39, 162 (из бзл.-сп.), 638; $Б = CC(O)SC(SCH_2C_6H_5) = N$, 0, 1, O, OC_2H_5, 35, 122 (из сп.), 570; $Б = CN = C(C_6H_5)OCO$, 0, 0, S. OC_2H_5, **XIII**, 4,1'-этоксиэтилиден-2-фенилоксазолон-5 (**XVIII**), *н*-C_3H_7OH, 50, 198 (из сп.), 480; 0, 1, O, OC_2H_5, **XVI**, **XVIII**, сп., 85, 191 (из бзл.-сп.), 545; $Б = CC(O)ON = CC_6H_5$, 0, 0, S, OC_2H_5, 47, 185 (из сп.), 448; $Б = CC(O)N(C_6H_5)N = CCH_3$, 0, 0, S, OC_2H_5, 74, 172 (из сп.), 548; $C_6H_4(CO)_2C =$, 0, 0, S, OC_2H_5, 74, 195–196 (из сп.), 470. Для получения **IV—VIII** сплавляют 0,01 моля **II** с 0,01—0,015 моля **III** при 120—140° (30—120 мин.), вносят 0,01 моля **I** (или аналогичного соединения), 20 *мл* пиридина или спирта [0,011 моля $(C_2H_5)_3N$, нагревают (~100°, 10 мин.)] и для кристаллизации КР добавляют 50 *мл* спирта. Очищают кристаллизацией из C_6H_6 или переосаждением спиртом из пиридина, $\lambda_{макс}$ **IV—VIII** измерены в пиридине (кроме оговоренных). Синтезированы **IV** (перечислены *m*, *n*, R^2, R^3, R^4, выход в %, т. пл. в °C, $\lambda_{макс}$ в $m\mu$: A приведены в начале каждой подгруппы: R и $R^1 = H$, кроме оговоренных): 3-этилбензоксазолин, 1,2, C_2H_5, H, C_3H_5, 19,282, 643; 1,1, C_2H_5, CH_3, C_3H_5, 43, 264 611; 1,1, C_2H_5, H, $CH_2COOC_2H_5$, 16,5, 275, 610; 1,1, C_2H_5, OCH_3, $CH_2COOC_2H_5$, 51, 244, 605; 1,1, C_2H_5, OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 41, 223, 600; 1,1, C_2H_5, SC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 65, 224, 635; 1,1, C_2H_5, $COCH_3$, $CH_2COOC_2H_5$, 50, 237, 622; 1,2, C_2H_5, H, $CH_2COOC_2H_5$, 16, 270, 630; 3-этилбензтиазолин, 0,1, C_2H_5, OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 96, 250, 595; 1,1, C_3H_5, H, C_3H_5, 37, 236, 616; 1,1, C_3H_5, CH_3, C_3H_5, 33, 266, 630; 1,1, C_3H_5, OC_2H_5, C_3H_5, 39, 227, 620; 1,1, $R^1 = CH_3$, C_3H_5, CH_3, C_3H_5, 19, 276 (из П-сп.), 648; 1,1. $R^1 = C_2H_5$, C_3H_5, OC_2H_5, C_3H_5, 45, 209 (из П-сп.), 654; 1,1, $R^1 = OC_2H_5$, C_3H_5, OC_2H_5, C_3H_5, 12, 200 (из бзл.-сп.), 645; 1,2, C_3H_5, H, C_3H_5, 33, 239, 658; 3-этилнафто (1', 2'-4,5)-тиазолин, 1,1, C_3H_5, OC_2H_5, C_3H_5, 39, 209, 670; 3-этилбензаселеназолин, 1,1, $CH_2COOC_2H_5$, OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 37, 221, 625; 1, 3, 3-триметилиндолин, 1,1, C_2H_5, OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 33, 212, 600; 1,3-диэтилбензимидазолин, 1, 1, $CH_2COOC_2H_5$. OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 28, 212, 650; 1-этил-1,2-дигидропиридин, 1, 1, $CH_2COOC_2H_5$, OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 62, 179, 665; 1-этил-1,4-дигидропиридин-4, 1', 1, $CH_2COOC_2H_5$, OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 33, 213, 685; 1-этил-1,2-дигидрохинолин, 1, 1, $CH_2COOC_2H_5$, OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 40, 216, 660; 1-этил-1,4-дигидрохинолин-4; 1, 1, $CH_2COOC_2H_5$, OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 30, 210, 690 3-метилтиазолидин, 1, 1, $CH_2COOC_2H_5$, OC_2H_5; $CH_2COOC_2H_5$, 33, 211, 590; 1, 1, $R = CH_3$, $CH_2COOC_2H_5$, OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 30, 194—195 (из бзл.-сп.), 605 3-этил-4,5-дифенилоксазолин, 1, 1, $CH_2COOC_2H_5$; OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 38, 151, 635; 3-этил-4,5-дифенилтиазолин, 1, 1, $CH_2COOC_2H_5$, OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 37, 192, 645; пиперидил-1-метилен, 0,1, $CH_2COOC_2H_5$, H $CH_2COOC_2H_5$, 33, 196, 529: 0,1, $CH_2COOC_2H_5$, CH_3, $CH_2COOC_2H_5$, 31, 200, 529; 0,1, $CH_2COOC_2H_5$, OCH_3, $CH_2COOC_2H_5$, 36, 129, 528; 0,1, $CH_2COOC_2H_5$, SC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 24, 168, 561; *н*-$C_8H_{17}NHCH=$, 0,1, C_3H_5, CH_3, C_3H_5, 32,5, 138, 540; 0,1, C_3H_5, OC_2H_5, C_3H_5, 29, 138—140, 522. Синтезированы следующие **V** (перечислены A, R, выход в %, т. пл. в °C, $\lambda_{макс}$ (в П) в $m\mu$): 3-этилбензоксазолин, OC_2H_5, 35, 229, 640; S C_2H_5, 34, 203, 680, 3-этилбензтиазолин, OC_2H_5. 19, 251, 660, SC_2H_5, 33, 203, 714. Синтезированы следующие **VI** (перечислены A, *m*, R^1, R^2; $R = H$ (кроме оговоренных), выход в %, т. пл. в °C, $\lambda_{макс}$ (в П) в $m\mu$): 3-этилбензоксазолин, 1, C_2H_5, OC_2H_5, 23, 209, 588; 1, C_2H_5, SC_2H_5, 53, 194, 635; 3-этилбензтиазолин, 1, C_2H_5, OC_2H_5, 33,227, 610; 1, C_2H_5, SC_2H_5, 48, 198, 650; 1, $R = C_2H_5$, C_3H_5, SC_2H_5, 50, 147 (из бзл.-сп.), 684; 1, $R = SC_2H_5$, $CH_2COOC_2H_5$, SC_2H_5, 29, 186 (из бзл.-сп.), 684; 3-этил-4,5-дифенилтиазолин, 1, $CH_2COOC_2H_5$, OC_2H_5, 18, 240, 630; 1, $CH_2COOC_2H_5$, SC_2H_5, 34, 205, 675; морфолинил-3-метилен, 0, C_3H_5, OC_2H_5, 34, 176, 518; 0, C_3H_5, SC_2H_5. 19, 146, 576. Синтезированы следующие **VII** (перечислены A, R^1, R^2,; $m = n = 1$ и $R = CH_3$ (кроме оговоренных), выход в %, т. пл. в °C, $\lambda_{макс}$ (в П) в $m\mu$: 3-этилбензоксазолин, H, $CH_2COOC_2H_5$, 32, 303, 644; CH_3, $CH_2COOC_2H_5$, 37, 264, 665; OCH_3, $CH_2COOC_2H_5$, 18, 235, 643; OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 32, 231, 650; SC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 34, 257, 691; $R = C_2H_5$, OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$ 46, 241, 650; $R = C_2H_5$, SC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 55, 238, 690; $m = 1$, $n = 2$, H, $CH_2COOC_2H_5$, 14; 275, 725; 3-этилбензтиазолин, OCH_3, $CH_2COO_2CH_5$, 31, 215, 676; OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 34, 241, 676; SC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 35, 239, 718; $SCH_2C_6H_5$, $CH_2COOC_2H_5$, 32, 240, 718; $R = C_2H_5$, OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 43, 240, 675; $R = C_2H_5$, SC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 45, 233, 720; $m = 1$, $n = 2$, H, $CH_2COOC_2H_5$, 21, 273, 758; 3-этилнафто-(1', 2'—4,5)-тиазолин, OC_2H_5 $CH_2COOC_2H_5$, 38, 260, 705; 3-этилбензселеназолин, OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 37, 244, 685; SC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 49, 236, 726; 3-этилтиазолидин, OC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 45, 197, 639; SC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 51, 227, 676; 3-этил-4,5-дифенилоксазолин, H, C_3H_5, 20. 237, 660; CH_3, C_3H_5, 38, 275, 671; OC_2H_5, C_3H_5, 29, 255, 660; $m = 1$, $n = 2$, H, $CH_2COOC_2H_5$, 11,5, 305, 755; 3-этил-4,5-дифенилтиазолин, H, C_3H_5, 40, 279, 682; CH_3. C_3H_5, 54, 277, 730; OC_2H_5, C_3H_5, 40, 252. 710; SC_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 72, 264, 752; $m = 1$, $n = 2$, H, $CH_2COOC_2H_5$, 27, 298, 780.

Синтезированы следующие VIII (перечислены A, R, R^1; $m = 1$ и Б = $CCOSC(SC_2H_5) = N$ кроме оговоренных) выход в %, т. пл. в °С, $\lambda_{макс}$ в *мμ*: $CSC(C_6H_5) = C(C_6H_5)NC_2H_5$, OC_2H_5, OC_2H_5, 55,5, 247 (из бзл.-сп.), 772; SC_2H_5, SC_2H_5, 71 5, 258 (из бзл.), 865; $CS(CH_2)_2NC_2H_5$, SC_2H_5, OC_2H_5, 87,5, 228 (из бзл.), 744; SC_2H_5, SC_2H_5, 62, 243 (из П-сп.), 782; $CSeC_6H_4NC_2H_5$, $m = 0$, $R = SC_2H_5$, Б = $CSCSN(CH_2$-$COOC_2H_5)CO$, 75, 288 (из П), 765; SC_2H_5, SC_2H_5, 62, 220 (из бзл.), 822; SC_2H_5, SC_2H_5, Б = $CSCSN(CH_2$-$COOC_2H_5)CO$, 73, 260 (из П-сп.), 832. Кипятят 75 мин. 0,9 *г* IIa с 0,45 *г* KOH в 10 *мл* воды + 20 *мл* спирта и подкисляют. Выход IX ($X = S$, $R = CH_2COOH$) 76%, т. пл. 222°, (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) 440 *мμ*. Аналогично получены IX (с $X = CH = CH$, $R = CH_2COOH$), выход 51%, т. пл. 237°, $\lambda_{макс}$ (в $CH_3OH + (C_2H_5)_3N$) 488 *мμ*, и IX ($X = S$, $R = C_2H_5$), выход 64%, т. пл. 199° (из сп.), $\lambda_{макс}$ [в спирт. $(C_2H_5)_3N$] 442 *мμ*. А. Точилкин

11788. О некоторых применениях реакции Виллыгеродта-Киндлера. Шмитт, Сюке (Sur quelques applications de la réaction de Willgerodt et Kindler. Schmitt J., Suquet M.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 5, 755—757 (франц.)

Взаимодействием анетола (I), α- и β-пиколина (II,III) хинальдина (IV) и 6-этокси-IV (V) с серой и морфолином (VI) при 150—180° синтезированы тиоморфолиды (ТМ) соответствующих карбоновых к-т. Смесь 45 *г* I, 45 *г* VI и 23 *г* серы нагревают при 160° до прекращения выделения H_2S (3 часа) и прибавляют 100 *мл* спирта; осадок отделяют (55 *г*), очищают перегонкой при 210—220°/1 *мм* (т-ра бани); получают ТМ анизил-3-пропионовой к-ты (VII, к-та VIII), выход ~55 *г*, т. пл. 92° (из сп.). В сходных условиях получены ТМ следующих к-т: пиколиновой (IX, к-та IXa), выход 47 *г* (из 46,5 *г* II), т. пл. 104° (из сп.); изоникотиновой, т. пл. 153°; хинальдиновой (X, к-та XI), выход 38 *г* (из 42 *г* IV), т. пл. 172—174° (из C_6H_6 или этилацетата) и 6-этоксихинальдиновой, выход 34 *г* (из 37,6 *г* V), т. пл. 192° (из этилацетата). Аналогичным образом синтезированы тиопиперидид XI, выход 1,4 *г* (из 21,5 *г* IV), т. пл. 128—130° (последовательно из C_6H_6 и этилацетата), и тиоанилид XI, выход 9 *г* (из 20 *г* IV), т. пл. 113—114° (из сп.). При р-ции IV с серой и *n*-фенетидином получено соединение $C_{18}H_{14}ON_2S_2$, выход 10 *г* (из 20 *г* IV), т. пл. 110—111° (из сп.), которому авторы приписывают строение А. При р-ции VI и серы с лепидином соответствующий ТМ выделить не удалось. На этом основании, в-ву, полученному при р-ции 2,4-диметилхинолина (XII) с VI и серой, авторы приписывают строение ТМ 4-метилхинальдиновой к-ты, выход 23,2 *г* (из 23,5 *г* XII), т. пл. 165—166° (из этилацетата). Смесь 6 *г* VII, 2 *г* NaOH и 20 *мл* спирта нагревают на водяной бане при медленной отгонке спирта; через 3 часа разбавляют водой, отгоняют остатки спирта и подкисляют HCl (к-той); выделившееся масло перегоняют при 130°/1*мм* (т-ра бани); получают VIII, выход 3,7 *г*, т. пл. 104° (из сп.). Аналогично получают XI, выход 5 *г* (из 15 *г* X), т. пл. 158—159° (из C_6H_6). Смесь 8,4 *г* IX и 100 *мл* ацетона размешивают при ~20° с вычисленным колвом $KMnO_4$, добавляют по окончании р-ции CH_3OH и фильтруют; из фильтрата получают морфолид IXa (XIII), выход 7,3 *г*, т. кип. 140—145° 1/*мм*, т. пл. 80° (из эф.). XIII получен также (с выходом 90%) при окислении IX двуокисью селена. А. Травин

11789. О некоторых тиазоло-[5,4-d]-пиримидин I. Хан, Прейс, Эрленмейер II. Хан, Эрленмейер (Über einige Thiazolo [5,4-d] pyrimidine. I. Hahn H. v., Prijs B., Erlenmeyer H. II. Hahn H. v. Erlenmeyer H.), Helv. Chim. acta, 1956, 39, № 2, 341—347; № 4, 1160—1162 (нем.; рез. англ.)

Сообщение I. В развитии описанной ранее работы (РЖХим,1956, 12940) осуществлены синтезы 7-меркаптотиазоло-[5,4-d]-пиримидина (I), 5,7-димеркаптотиазоло-[5,4-d]-пиримидина (II) и 5-амино-7-меркаптотиазоло-[5,4-d]-пиримидина (III) как возможных антиметаболитов природных производных пурина. 2-тиобарбитуровая к-та (IV) и 2-имидбарбитуровая к-та (V) при нитрозировании образуют 2-тиовиолуровую к-ту (VI) и 5-нитрозо-V (VII). Восстановлением VI и VII гидросульфитом натрия (VIII) получают 2- тиоурамил (IX) и 2,5-диамино-4,6-диоксипиримидин (X). При восстановлении VI скелетным Ni-катализатором образуется 4,6-диокси-5-аминопиримидин (XI), который с HCOOH дает 4,6-диокси-5-формамидопиримидин (XII). IX, X и XI с P_2S_5 в пиридине образуют соответственно 2,4,6-тритиоурамил (XIII), 2,5-диамино-4,6-димеркаптопиримидин (XIV) и 4,6-димеркапто-5-аминопиримидин (XV), которые при нагревании с HCOOH образуют соответственно II, III и I. Р-р 50 *г* IV в 104 *мл* 2 н. NaOH разбавляют 400 *мл* воды, прибавляют 27 *г* $NaNO_2$, а затем при 5° 300 *мл* 2 н. H_2SO_4, получают VI, выход 87%, т. пл. 210° (разл.; осаждают р-ром H_2SO_4 из щел. р-ра при 60—70°). Р-р 20 *г* VI в 60 *мл* 2 н. NaOH разбавляют 1 *л* воды, прибавляют 80 *г* скелетного Ni, кипятят 1 час, фильтрат подкисляют 2 н. H_2SO_4 до pH 5, выделяют XI, выход 50%, т. разл. 208° (из воды). Р-р 25 *г* VI в разб. NaOH разбавляют 500 *мл* воды, при ~ 100° обрабатывают VIII, NaOH и к-той, выделяют IX, выход 52%, возгоняется при ~265°. 5 *г* XI с 15 *г* P_2S_5 в 250 *мл* сухого пиридина (XVI) кипятят 6 час., выливают в 1 *л* воды, фильтрат подкисляют H_2SO_4, выпаривают на половину в вакууме, при 0° получают XV, выход 75% т. разл.выше 180° (из воды). Аналогично из IX получают XIII, выход 66%, до 300° не разлагается и из X получают XIV, выход 73%, т. разл. выше 200° (из 2 н. р-ра H_2SO_4). 1 *г* XI в 20 *мл* 98%-ной HCOOH кипятят 2 часа, отгоняют в вакууме HCOOH, получают XII, выход 98%, т. разл. > 240° (из воды). Из XII и P_2S_5 в тетралине (180—190°) получают XV, т. разл. > 200°, Из XII и P_2S_5 в XVI (кипячение 5 час.) получают 4,6-димеркапто-5-тиоформамидопиримидин, т. разл. >250° (из воды). 4 *г* XV в 150 *мл* 98%-ной HCOOH кипятят 2 часа, выход I 94%, т. разл. >230° (осаждают из NH_4OH р-ра H_2SO_4). Р-р 5 *г* XIII в 100 *мл* сухого XVI с 100 *мл* 98%-ной HCOOH кипятят 4 часа, выделяют II, выход 71%, при 280° медленно меняют окраску. Аналогично I получают III из сульфата XIV и 98%-ной HCOOH (4 часа), выход 76%, не разлагается при 300°. Ю. Розанова

Сообщение II. Действием ангидридов алифатич. к-т или C_6H_5COCl на XV синтезированы 2-замещ. I (XVII а — г). Аналогично из 2-меркапто-XV и $(CH_3CO)_2O$ получен 2-метил-5,7-димеркаптотиазоло-(5,4-d)-пиримидин (XVIII). Для очистки от алифатич. к-т XVII и XVIII переосаждают из щел. р-ров к-той при pH 3—4 и многократно экстрагируют эфиром. 1 *г* XV в 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 4 часа, упаривают в вакууме до начала кристаллизации, при 0° отделяют XVIIa, выход 75%, т. разл. (начало) 260°. 1 *г* XV в 25 *мл* $(CH_3CH_2CO)_2O$ кипятят 4 часа, при 0° отделяют XVIIб, выход 0,35 *г*, т. разл. 215°. Аналогично из 1 *г* XV и 20 *мл* $(CH_3CH_2CH_2CO)_2O$

(165—170°, 4 часа) получают 0,3 *г* **XVIIв**, т. пл. 160° (медленно), 185—187° (быстро). К 1 *г* **XV** в 40 *мл* сухого **XVI** прибавляют по каплям 8 *мл* C_6H_5COCl, кипятят 3 часа, выливают в 100 *мл* воды, подщелачивают, экстрагируют эфиром, водн. слой сильно подкисляют H_2SO_4, немедленно экстрагируют выделившуюся C_6H_5COOH эфиром, охлаждают до 0° и получают **XVIIг**, т. пл. 238—

SH; XVII; а $R=CH_3$; б $R=C_2H_5$; в $R=н\text{-}C_3H_7$; г $R=C_6H_5$

245° (медленно возгоняется >290°). Из 1 *г* 2-меркапто-**XV**, 30 *мл* **XVI** и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (кипятят 4 часа, выливают в 100 *мг* разб. H_2SO_4, доводят H_2SO_4 до кислой р-ции) получают **XVIII**, выход 0,05—0,1 *г*, т. разл. >230°. Б. Дубинин

11790. Реакции литиевых производных 10-алкилфенотиазинов с угольным ангидридом и литиевыми солями органических кислот. **Кокий, Казадвалль, Казадвалль** (Réactions de lithioalcoyl-10-phénothiazines avec l'anhydride carbonique et les sels de lithium d'acides organiques. Cauquil Germaine, m-lle, Casadevall André, Casadevall Eliette m-me), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 6, 590—593 (франц.)

При р-ции Li-производных 10-метил-(**Ia**) или 10-этил-(**Iб**)-фенотиазинов (образующихся при металлировании 10-метил- или 10-этилфенотиазинов $н\text{-}C_4H_9Li$) с CO_2, CH_3COOLi или C_6H_5COOLi получаются продукты, не позволяющие установить строение **I**. При карбоксилировании **Ia** или **Iб** образуются в равноэквивалентных кол-вах 10-метил-(**II**) или 10-этил-(**III**)-фенотиазинкарбоновые-1 и 10-метил-(**IV**) или 10-этил-(**V**)-фенотиазинкарбоновые-4 к-ты; при р-ции **Ia** с CH_3COOLi или C_6H_5COOLi — 4-ацетил-(**VI**) и незначительное кол-во 3-ацетил (**VII**), или 4-бензоил- (**VIII**) и незначительное кол-во 3-бензоил-(**IX**)-10-метилфенотиазинов; а при р-ции **Iб** с CH_3COOLi или C_6H_5COOLi — только 4-ацетил-(**X**) или 4-бензоил-(**XI**)-10-этилфенотиазины. **IV** и **V** действием сплава Ni-Al в щел. среде превращены соответственно в N-метил-[т. пл. 118° (из бзл. -петр. эф.)] и N-этил-[(т. пл. 141° (из сп.)]-N-фенил-*м*-аминобензойные к-ты. Галоформным окислением **IV** и **VI** получена 5,5—дикето-10-метилфенотиазинкарбоновая-4 к-та, т. пл. 300° (из CH_3OH), метиловый эфир (МЭ) т. пл. 242° (из сп.-ацетона). **IX**, **X** и **XI** синтезированы также р-цией C_6H_5Li или CH_3Li с Li-солями **III** или **IV**. **II**, т.пл. 160°(из бзл. МЭ, т. пл. 92° (и сп.-ацетона); **III**, т. пл. 163° (из сп.); МЭ, т. кип. 205—210°/0,5 *мм*, т. пл. 90° (из сп.-ацетона); **IV**, т. пл. 250° (из сп.-ацетона), МЭ, т. кип. 230°/1,5 *мм*, т. пл. 80° (из сп.ацетона); **V**, т. пл. 182° (из сп.) МЭ, т. кип. 205—210°/0,5 *мм*, т. пл. 113° (из сп.-ацетона); **VI**, т. пл. 107° (из сп.-ацетона) или 120° (из сп.), оксим, т. пл. 165° (из сп.); **VII**, оксим, т. пл.200°; **VIII**, т. пл. 150° (из хлф.), оксим, т. пл. 215° (из этилацетата); **IX**, т. пл. 170° (из сп.-ацетона), оксим, т. пл. 183° (из бзл.-петр. эф.); **X**, т. кип. 216°/0,5 *мм*, т. пл. 88° (из сп.-ацетона), оксим, т. пл. 181° (из сп.); **XI**, т. кип. 260—262°/.1 *мм*, т. пл. 121° (из сп.ацетона), оксим, т. пл. 160° (из сп.). Д. Витковский

11791. Дипропил- и дибутилборацетилен. **Хартман, Бир** (Diprоryl- und Dibutylboracetylen. Hartmann H., Birr K. H.), Angew. Chem., 1956, **68**, №7, 247 (нем.)

Изучено взаимодействие $(C_3H_7)_2BJ$ и $(C_4H_9)_2BJ$ с $BrMgC{\equiv}CMgBr$. В результате перегонки продуктов р-ции в высоком вакууме получены прозрачные жидкости, содержащие ацетиленовые связи и очень легко окисляющиеся на воздухе. См. также РЖХим, 1955, 48966. В. Вавер

11792. Борорганические соединения. Сообщение 8. Синтез и свойства диарилборных кислот. **Михайлов Б. М., Вавер В. А.**, **Сообщение 9. О действии пятихлористого фосфора на эфиры диалкилборных и алкилборных кислот. Синтез диалкилборхлоридов и эфиров алкилхлорборных кислот.** **Михайлов Б. М., Щеголева Т. А.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 4, 451—456; 508—509

Сообщение 8. Описан синтез $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2BOH$ (**I**), $(n\text{-}BrC_6H_4)_2BOH$ (**II**) и $(n\text{-}ClC_6H_4)_2B(OH)\cdot H_2O$ (**III**) и изучены свойства к-т и их производных. $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2BOC_4H_9$-*изо* (**IV**), $(n\text{-}BrC_6H_4)_2BOC_4H_9$-*изо* (**V**) и $(n\text{-}ClC_6H_4)_2BOC_4H_9$-*изо* (**VI**) были получены из (*изо*-$C_4H_9O)_3B$ (**VII**) и соответствующих арилмагнийбромидов. **IV**, **V** и **VI** не гидролизуются водой и к-тами, а со щелочами образуют комплексы типа $[Ar_2B(OC_4H_9\text{-}изо)(OH)]Me$ (**VIII**). Соли **VII** превращаются при нагревании в водн. р-рах в соли диарилборениевых к-т $(Ar_2B(OH)_2)Me$ (**IX**). Гидролиз **IV**, **V** и **VI** водн. р-рами NH_4OH или $Ba(OH)_2$ приводит не к солям диарилборных к-т, а к комплексным солям **IX** $\left(Me = NH_4; \frac{Ba}{2}\right)$. К-ты **I**, **II** и **III** были получены при подкислении солей **IX**. В результате обработки **I** избытком $SOCl_2$ был выделен $((\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2B)_2O$ (**X**). Результаты исследования показывают, что литературные данные относительно **II** и **III** ошибочны. К 1 *М* эфирнобензольному р-ру 0,5 моля $\alpha\text{-}C_{10}H_7MgBr$ при —30° добавлено 0,225 моля **VII** в 50 *мл* эфира. После 7 час. размешивания при —75°, обработки продуктов р-ции 350 *мл* 5%-ной HCl эфирнобензольный р-р высушен Na_2SO_4. Остаток после удаления р-рителей разбавлен изопентаном, выход **IV** 63%, т. пл. 104—105° (из *н*-гексана). Из фильтрата после этерификации остатка *изо*-C_4H_9OH выделено 15% $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)BOC_4H_9$-*изо*, т. кип. 166—168°/6 *мм*, d_4^{20} 0,9777. К взвеси 10 *г* **IV** в 20 *мл* CH_3OH добавлено 15 *мл* 30%-ного р-ра NH_4OH. Получено 97,5% $[(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2B(OH)_2]NH_4$ (**XI**), т. пл. 107—108° (из CH_3OH). Суспензия 4,94 *г* **XI** в 30 *мл* эфира подкислена 5 *мл* HCl (1 : 1). Из эфирного слоя выделено 71,7% **I**, т. пл. 114,5—115° (из петр. эф.). Р-р 2 *г* **I** в 5 *мл* $SOCl_2$ кипятили 2 часа. После удаления избытка $SOCl_2$ получено 98% **X**, т. пл. 190—192° (из бзл. + петр. эф.). Из 0,65 моля $n\text{-}BrC_6H_4MgBr$ (1 *М* р-р) и 0,25 моля **VII** после 8 час. размешивания при —75°, обработки 450 *мл* 5%-ной HCl и этерификации получено 39% **V**, т. кип. 161—163°/1 *мм* (в токе N_2) и 37% $n\text{-}BrC_6H_4B(OC_4H_9\text{-}изо)_2$, т. кип. 109—110°/1 *мм*, d_4^{20} 1,1583, 2,25 *г* **V** смешаны при встряхивании с 5 *мл* 30%-ного р-ра NH_4OH. Выход $[(n\text{-}BrC_6H_4)_2B(OH)_2]NH_4$ (**XII**) 87,3%, т. пл. 134—135° (из бзл.).От р-ра 1,23 *г* **V** в 3,65 *мл* 0,8 н. KOH при 60—70° в токе N_2 медленно отогнана вода. Остаток перекристаллизован из смеси C_6H_6 + + CH_3OH. Выход $((n\text{-}BrC_6H_4)_2B(OH)_2)K$ (**XIII**) 0,8 *г*. 1.65 *г* **XII** обработаны разб. HCl, выход **II** 86%, т. пл. 90—91% (из петр. эф.). **II** была получена также из **XIII**. После 8 час. размешивания при —75° 0,6 моля $n\text{-}ClC_6H_4MgCl$ (1 *М* р-р) и 0,25 моля **VII**, обработки 450 *мл* 5%-ной HCl и этерификации продукты р-ции быстро перегнаны в токе N_2. В результате фракционирования выделено 40% **VI** с т. кип. 134—135°/1 *мм*, d_4^{20} 1,1414, и 25% $n\text{-}ClC_6H_4B(OC_4H_9\text{-}изо)_2$, т. кип, 93—95°/1 *мм*, d_4^{20} 1,0051. 1,73 *г* **VI** встряхивали с 15 *мл* насыщ. р-ра $Ba(OH)_2$. Получено 89,5% $[(n\text{-}ClC_6H_4)_2B(OH)_2]_2Ba$ (**XIV**). 2 *г* **XIV** обработаны 10 *мл* HCl (1 : 4). Кристаллы **III** промыты водой и высушены над $CaCl_2$. Выход 1,1 *г*, т. пл. 76—78° (переосаждено водой из сп.). 2,85 *г* **VI** растворены в 8,4 *мл* 1,09 н. NaOH. Вода медленно отогнана в вакууме при 60—70°. Остаток промыт

C_6H_6. Получено 2,2 г $((n\text{-}ClC_6H_4)_2B(OH)_2)Na$ (XV). Из 0,3 г XV после подкисления выделено 0,25 г III.

Сообщение 9. Изучено взаимодействие PCl_5 с $(\text{н-}C_4H_9)_2BOC_4H_9\text{-н}$ (XVI) и с $(\text{н-}C_4H_9)(\text{н-}C_3H_7)BOC_4H_9\text{-н}$ (XVII). Р-ция между XVI или XVII протекает с образованием $(\text{н-}C_4H_9)_2BCl$ (XVIII) или соответственно $(\text{н-}C_4H_9)(\text{н-}C_3H_7)BCl$ (XIX), C_4H_9Cl и $POCl_3$. Найдено также, что $(\text{н-}C_3H_7)B(OC_4H_9\text{-н})_2$ (XX) и $(\text{н-}C_4H_9)B(OC_4H_9)_2$ (XXI) гладко реагируют с 1 *экв* PCl_5, образуя $(\text{н-}C_3H_7)B(OC_4H_9\text{-н})Cl$ (XXII), соответственно $(\text{н-}C_4H_9)B(OC_4H_9\text{-н})Cl$ (XXIII), C_4H_9Cl и $POCl_3$. К 16,8 г I добавлено порциями 17,6 г PCl_5. По окончании р-ции C_4H_9Cl и $POCl_3$ удалены в вакууме. Выход XVIII 89%, т. кип. 56—60°/12 *мм*. Из 13,3 г XVII и 15 г PCl_5 получено по предыдущему 50% XIX, т. кип. 60—61°/28 *мм*, d_4^{20} 0,8503. В р-цию взято 20,2 г XXI и 19,6 г PCl_5. Получено при 78% XXIII, т. кип. 64—65°/10 *мм*, d_4^{20} 0,9025, 8,5 г C_4H_9Cl и 8,7 г $POCl_3$. К р-ру 160 г $(CH_3O)_3B$ в 400 *мл* эфира при —70° добавлен р-р $\text{н-}C_3H_7MgCl$ (из 36 г Mg, 116 г $\text{н-}C_3H_7Cl$ и 600 *мл* эф.). После обработки продуктов р-ции 10%-ной HCl и этерификации 400 *мл* $\text{н-}C_4H_9OH$ получено 44% XX, т. кип. 82—83°/7 *мм*, d_4^{20} 0,8152. Из 20,7 г XX и 21,5 г PCl_5 получено 83% XXII, т. кип. 60,6—61°/22 *мм*, d_4^{20} 0,8999. Сообщение 7 см РЖХим, 1957, 8097. В. Вавер

11793. Исследования в ряду производных алкилфосфинистых и диалкилфосфиновых кислот. III. Об атомной рефракции фосфора в эфирах алкилфосфинистых кислот. Разумов А., Мухачева О., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 5, 1436—1440

Выявлена закономерность в изменении атомной рефракции фосфора при переходе алкильных эфиров с трехвалентным фосфором к фосфинам. Каждое замещение группы OR на R вызывает увеличение атомной рефракции фосфора на 0,7. Приводятся значения AR_P для следующих типов соединений: $(RO)_3PO$ 3,75, $(RO)_2P(O)R$ 4,27, $ROP(O)R_2$ 4,79, $(RO)_3P$ 7,04, $(RO_2)PR'$ 7,74 (I), $ROPR_2$ 8,44, PR_3 9,14. Синтезированы следующие I из $R'PCl_2$ и спиртов в присутствии пиридина (приводятся значения R', R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $\text{н-}C_3H_7$, C_2H_5, 64, 52—53/12, 1,4275, 0,9029, $\text{н-}C_3H_7$, $\text{н-}C_3H_7$, 74, 81—82/11, 1, 4223, 0,8917; $\text{н-}C_4H_9$, C_2H_5, 64, 68,5—70/12, 1,4308, 0,8963; $\text{н-}C_4H_9$, $\text{н-}C_3H_7$, 60, 99,5—101/14, 1,4355, 0,8961; $\text{н-}C_4H_9$, $\text{н-}C_4H_9$, 64, 116,5—118/10, 1,4410, 0,8883. С. Иоффе

11794. Синтез ацильных производных 0,0-диалкилтиофосфатов. Землянский Н. И., Малиновский М. С., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 6, 1677—1678

$(C_2H_5O)_2P(S)OCOR$ (I) получены р-цией $(C_2H_5O)_2PSCl$ (II) с Na-солями карбоновых к-т в спирте (метод А) или со свободными к-тами в присутствии C_5H_5N. Для I перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C, метод синтеза: CH_3, 29, 2, 64, А; CH_2Cl, 12, 0, 200 (разл.), А; CCl_3, 16,0, 200 (разл.), А; NH_2CH_2, 14,6, 115, А; C_6H_5, 55,5, 111—112, добавление по каплям II к 3-кратному избытку C_6H_5COONa в C_6H_6; $n\text{-}NO_2C_6H_4$, 13,1, 234—235, нагревание II с 50% избытком к-ты и C_5H_5N в C_6H_6; $n\text{-}NH_2C_6H_4$, 14,0, 148—150, аналогично предыдущему; фурил, 4,0, разлагается в среде хлорбензола с несколькими каплями C_5H_5N. Смесь 0,03 моля II и 0,03 моля CH_3COONa в 30 *мл* спирта кипятят 1 час, I ($R = CH_3$) перекристаллизовывают из спирта. В. Гиляров

11795. О пирокатехиновых эфирах пирофосфористой кислоты. Арбузов А. Е., Валитова Ф. Г., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 6, 681—683

При р-ции пирокатехинхлорфосфита $C_6H_4O_2PCl$ (I) или $C_6H_4O_2PBr$ и $(C_2H_5O)_2PONa$ (II) получают пирофосфиты $C_6H_4O_2POP(OC_2H_5)_2$ (III) и $(C_6H_4O_2P)_2O$ (IV). CuCl, CuBr и CuJ с III дает смолообразные, а с IV твердые продукты присоединения, очистить которые не удалось. Из $(C_2H_5O)_2PSONa$ и I получают $C_6H_4O_2POPS(OC_2H_5)_2$ (V). К II (из 27 г $(C_2H_5O)_2POH$ и 4,1 г Na в 250 *мл* эф.) добавляют 32 г I и греют 1 час, выход III 13,79%, т. кип. 115—116°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4800, d_4^{20} 1,1816. Выход IV 14,8%, т. кип. 170—172°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5502, d_4^{20} 1,3107. При омылении IV при 140° получают пирокатехин (VI). При нагревании 1 г III и 1,17 г $(C_6H_5)_3CBr$ (170—175°) и омылении HCl (к-той) получают $(C_6H_5)_3CPO(OH)_2$ и VI. Выход V (в бзн.) 10,6%, т. кип. 145—147°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5229, d_4^{20} 1,2846. В. Гиляров

11796. Синтез и исследование фторорганических соединений. XIII. Производные 2-фторэтилуретана. Ола, Павлат, Носко (Synthesis and investigation of organic fluorine compounds, XIII. Derivatives of 2-fluoro-ethyl urethane. Oláh Gy., Pavláth A., Noszkó L. H.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 7, № 3—4, 443—449 (англ.)

Получен ряд производных 2-фторэтилуретана (I) с целью испытания их действия на эксперим. раковые опухоли. Замещ. уретаны типа $RNR'COOC_2H_4F$ легко образуются при алкилировании соответствующих аминов с помощью $ClCOOC_2H_4F$ (II). Перечисляются R, R', выход в %, т. пл. в °C: C_6H_5, H, 83,7, 54—5; $o\text{-}CH_3C_6H_4$, H, 76,1, 74—5; $\text{м-}CH_3C_6H_4$, H, 68,6, т. кип. 171—174°/25 *мм*; $n\text{-}CH_3C_6H_4$, H, 82,7, 59—60; $n\text{-}ClC_6H_4$, H, 60,8, 64; $n\text{-}BrC_6H_4$, H, 94,6, 94; $n\text{-}JC_6H_4$, H, 82,3, 111—112; C_6H_5, CH_3, 92,4, т. кип. 125—127°/4 *мм*; C_6H_5, C_2H_5, 86,3, 118—120°/3 *мм*; $o\text{-}NO_2C_6H_4$, H, 86,7, 62; $\text{м-}NO_2C_6H_4$, H, 81,1, 51—2; $n\text{-}NO_2C_6H_4$, H, 88,7, 124—125 (р-ции проходят в эфир. или C_6H_6-р-ре на холоду, для связывания HCl берется двойное кол-во амина, р-ции с нитроанилинами требуют кипячения 3 часа в C_6H_6; $n\text{-}FC_6H_4$, H, 80,6, 75; $n\text{-}FC_6H_4CH_2$, H, 83,8, 58,9; α-пиридил, H, 81,4, 123,5; β-пиридил, H, 75,9, 106; γ-пиридил, H, 80,2, 139 (р-ции идут в водн. среде, на холоду, в присутствии эквивалентного кол-ва щелочи). Конденсацией I с хлоралем получен $FC_2H_4OOCNHCH(OH)CCl_3$ (выход 63,3%, т. пл. 92°), его дегидратация приводит к $CCl_3CH = NCOOC_2H_5F$ (выход 85,1%, т. пл. 121°). Из 2 молей I и моля хлоральгидрата при действии конц. H_2SO_4 образуется $CCl_3CH(NHCOOC_2H_4F)_2$ (выход 65,3%, т. пл. 159°). Действием II на Na-производное I получен $HN(COOC_2H_4F)_2$ (выход 56,4%, т. пл. 68—9°). Из II и $NH(C_2H_4Cl)_2$ получен $(ClC_2H_4)_2NCOOC_2H_4F$ (выход 87,8%, т. кип. 136—40°/5 *мм*). Аналогично этилендиамин с 2 молями II дал $(FC_2H_4OOCNHCH_2)_2$ (выход 94,2%, т. пл. 115°). Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 74997. В. Фосс

11797. Синтез и свойства нитрофенолов, содержащих трифторметильную группу. Ягупольский Л. М., Моспан В. С., Укр. хим. ж., 1955, 21, №1, 81—85

С целью изучения влияния нитрогрупп на устойчивость оксибензотрифторидов по отношению к щел. гидролизу синтезированы 3-нитро-4-оксибензотрифторид (I) и 3,5-динитро-4-оксибензотрифторид (II) и показано, что устойчивость эта возрастает в ряду: $n\text{-}OHC_6H_4CF_3 < I < II$. I синтезирован следующим путем: нитрованием $n\text{-}ClC_6H_4CF_3$ получен 3-нитро-4-хлорбензотрифторид (III) (т. кип. 81—83°/4 *мм*, 94—95°/10 *мм*). Нагреванием с 26%-ным водн. NH_3 в запаянной трубке III превращен в 3-нитро-4-аминобензотрифторид (IV) (т. пл. 109—110°). Разложением соли диазония из IV получен I, выход 70%, т. кип. 79°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5024; n-нитробензоильное

производное, т. пл. 98—99°. Нитрованием III в более жестких условиях получен 3,5-динитро-4-хлорбензотрифторид (V), выход 85%, т. пл. 58°. При кипячении V с насыщ. водн. р-ром соды и при нагревании его до 180° со смесью CH_3COONa и CH_3CONH_2 удалось выделить только 3,5-динитро-4-оксибензойную к-ту(IV). При нагревании V с насыщ. на холоду спирт. р-ром NH_3 образуется 3,5-динитро-4-аминобензотрифторид (выход 91%, т. пл. 143—144°). При действии на V CH_3ONa получен 3,5-динитро-4-метоксибензотрифторид (выход 77%, т. пл. 59—60°). II, пл. 47—48°, был получен с выходом 64% нитрованием I. При кипячении I с 10%-ным р-ром NaOH образуется 3-нитро-4-оксибензойная к-та с т. пл. 182°, а из II в тех же условиях образуется VI с т. пл. 238°.

Т. Толстая

11798. 2-Трифторметилпиридин. **Джарви, Фицджеральд, Джанз** (2-trifluoromethylpyridine. Jarvie John M. S., Fitzgerald Warren E., Janz George J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, №5, 978—979 (англ.)

Взаимодействием CF_3CN (I) с бутадиеном (II) получен 2-трифторметилпиридин (III), изучены свойства III и подробно рассмотрен ИК-спектр. I и II (отношение I : II в молях 1,7) проводят через горячую зону (342 *см*³, N_2) при 475° 4,5 часа (об аппаратуре см. РЖХим, 1956, 12890, 12892). Отгоняют непрореагировавший I (13%), выход III 88%, т. кип. 143°/754.5 *мм*, n^{25} *D* 1,4155.

Э. Углова

11799. Перфторалкильные производные серы. Часть IV. Перфторалкансульфокислоты. **Грамстад, Хасельдине** (Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part IV. Perfluoroalkanesulphonic acids. Gramstad T., Haszeldine R. N.), J. Chem. Soc., 1956, Jan, 173—180 (англ.)

Электролизом CH_3SO_2F(I) и CH_3SO_2Cl (II) в безводн. HF (15 час., сила тока от 6,4 до 2.8 *а*, 5 *в*, плотность тока 0,0014 *а/см*²) получен CF_3SO_2F (III), выход 91%, т. кип. —21,7°, log. *p* (*мм*) = 7,736—1221/*T*, теплота испарения 5590 *кал/моль*, константа Трутона 22,2. Приводится описание электролизера и аппаратуры для очистки и конденсации продуктов р-ции. Предполагается, что проводимость I и II в HF обусловлена образованием $CH_3\overset{+}{S}(O)OHF$ (или Cl) и F-ионов; разрядка последнего на аноде приводит к образованию фторидов никеля высшей валентности, которые и выполняют роль фторирующих агентов. III практически не гидролизуется водой даже при длительном (48 час.) нагревании до 100° в запаянной трубке. В аналогичных условиях CH_3SO_2F гидролизуется практически полностью с образованием CH_3SO_3H, выход 94%. Гидролиз III успешно протекает при обработке его в запаянной трубке водн. р-ром NaOH (20°, 4 часа); при этом образуется CF_3SO_2ONa (IV), выход 92%, т. пл. 248° (из ацетона). Количественно III гидролизуется в течение 1 часа при обработке в запаянной трубке р-ром $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в воде с образованием $(CF_3SO_2O)_2Ba$(V), выход 100%, т. пл. >370°. Из V получены CF_3SO_3K (VI), выход 84%, т.пл. 230° (из ацетона). Т-ра плавления соответствующих Na-, K-, Ba- и Ag-солей CH_3SO_3H 345°, 360°, 360° и 263°. Аналогично получена CF_3SO_3Ag (VII), выход 95%, т. пл. 356° (из бзл. -CCl_4 и эф.-CCl_4). Взаимодействием 10.0 *г* VII и 8 *г* C_2H_5J в 50 *мл* безводн. эфира с последующим кипячением смеси в течение 30 мин. получен $CF_3SO_2OC_2H_5$ (VIII), выход 74%, т. кип. 115°. Из 12,1 *г* VII и 6,3 CH_3J получен $CF_3SO_2OCH_3$ (IX), выход 69%, т. кип. 99°. Р-ция между 3 *г* III и 4,2 *г* $(C_2H_5)_2NH$ в запаянной трубке протекает быстро; реакционная масса выдерживается в течение 12 час., брабатывается 25 *мл* воды и экстрагируется, выход $CF_3SO_2N(C_2H_5)_2$(X) 83%, т. кип. 55°/7 *мм*. Р-ция между 3,1 *г* III и 0,88 *г* NH_3 протекает мгновенно; экстракцией с помощью CCl_4 получен $CF_3SO_2NH_2$ (XI), выход 78%, т. пл. 119° (сублимирован в вакууме). Приведены ИК-спектры в-в III—VI и VIII—XI, а также ИК-спектры ряда родственных соединений в группах галоидангидридов сульфо-, алкил-, арил- и пергалоидалкилсульфокислот, алкил-, арил- и пергалоидалкилсульфонов, алкил- и пергалоидалкилсульфамидов и солей алкил- и перфторалкилсульфокислот. Показано, что с увеличением индуктивного эффекта алкильной или замещающей ее группы атомов наблюдается сдвиг характеристичных полос рассматриваемых соединений в более коротковолновую часть спектра. Часть III см. РЖХим, 1956, 50822.

Р. Стерлин

11800. Восстановление фторсодержащих карбонильных соединений с помощью гептафторпропиллития. **Мак-Би, Робертс, Кертис** (The reduction of fluorine-containing carbonyl compounds with heptafluoropropyllithium. McBee E. T., Roberts C. W., Curtis Sadie G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, №23, 6387—6390(англ.)

Описано восстановление $C_3F_7COOC_2H_5$ (I) до $(C_3F_7)_2CO$(II) и $(C_3F_7)_2CHOH$ (III) с помощью C_3F_7Li (IV). К 1 молю C_3F_7J в 1280 *мл* абс. эфира в течение 45 мин. при −70—−60° одновременно добавляли р-р 1 моля CH_3Li в 560 *мл* абс. эфира и р-р 0,5 моля I в 560 *мл* абс. эфира. Реакционная масса перемешивалась в течение 36 час. при —50—−35°, затем т-ра в течение 24 час. поднималась до 20° и смесь выдерживалась еще 24 часа. Летучие продукты отгонялись, остаток обрабатывался 10%-ным р-ром H_2SO_4 (0,55 моля) и реакционная смесь экстрагировалась эфиром. Эфир отгонялся, остаток обрабатывался P_2O_5 и перегонялся. Получены: II, выход 8,7%, т. кип. 75—76,5,5°, $n^{20}D$~1,3000; III, выход 42%, т. кип. 114,3—117,5°, $n^{20}D$ 1,293—1,296, d^{30} 1,668 (*n*-толуолсульфонат, т. пл. 41—42° (из пентана); 3,5-динитробензоат, т. пл. 83,5—84° (из эф.-пентана); фенилуретан, т. пл. 111,5—112° (из CCl_4)) и $(C_3F_7)_2C(CH_3)OH$ (V), выход 3,7%, т. кип. 132—133°, $n^{20}D$ 1,3031, d^{25} 1,763. Побочными продуктами р-ции восстановления являются C_3F_6 и $CH_2{=}CHOC_2H_5$. Соотношение продуктов р-ции восстановления зависит от времени: с сокращением времени р-ции увеличивается выход II, с увеличением — III. II получен также и при обработке р-ра C_3F_7J р-ром C_6H_5MgBr, выход 61,5% Показано, что в описанных условиях II не реагирует с IV с образованием $(C_3F_7)_3COH$; во время р-ции образуется C_3F_6, а основная масса II возвращается в неизмененном состоянии. При добавлении же CH_3Li к смеси II и C_3F_7J, кроме C_3F_6, получен V, выход 20%. Приведен механизм восстановления I.

Р. Стерлин

11801. Гетероциклические производные мышьяка; поправка к статье. **Манн** (Heterocyclic derivatives of arsenic: some corrected statements. Mann F. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, №24, 6671 (англ.)

Установлено, что 5,10-ди-*n*-толил-5,10-дигидроарсантрен выделен в виде двух геометрич. изомеров (см. РЖХим, 1956, 179), а не в оптически активной форме (Chatt, Mann, J. Chem. Soc., 1940, 1184; Costain, Sutherland, J. Phys. Chem., 1952, **56**, 321). Авторы синтезировали 9,10-дигидроарсантридины (РЖХим, 1954, 25273).

И. М.

11802. О взаимодействии треххлористого мышьяка с пентаэритритом. **Кузьмин К. И.**, Тр. Казанск. хим. технол. ин-та, 1955, вып. 19—20, 217—219

При р-ции $AsCl_3$ (I) с $C(CH_2OH)_4$ (II) получают бициклич. хлорангидрид спиранового типа CH_2OAs-$ClOCH_2C^{C}H_2OAsClOCH_2$ (III). Вследствие низкой рас-

творимости III в эфире и $CHCl_3$ получить эфиры из III не удалось. При р-ции III с CH_3OH и C_5H_5N выделить эфир также не удалось. К 13,6 *г* II приливают 36.3 *г* $AsCl_3$, нагревают 4 часа до кипения (выделение HCl), застывшую массу растворяют в ацетоне и фильтруют; из фильтрата выделяют 29,1 *г* III с т. пл. 154° (из ацетона). С. Иоффе

11803. О конденсации ферроцена с альдегидами. Несмеянов А. Н., Крицкая И. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 2, 253—254

Взаимодействием 0,04 моля ферроцена (I) и 0,04 моля HCHO (в виде 40%-ного р-ра) в присутствии 50 *мл* 96%-ной H_2SO_4 (—15°, 15 мин.; 15—20°, 30 мин.; 65—75°, 75 мин.) получают р-р катиона *бис*-ферроцениленметана, который восстанавливают до *бис*-ферроцениленметана (II) $CH_2(C_5H_4FeC_5H_4)_2CH_2$, добавляя 30—40 *мл* конц. HCl и $SnCl_2$, выход II 65—75%, т. пл. 191° (из диоксана). В тех же условиях из 0,08 моля I и 0,08 моля C_6H_5CHO получен *бис*-ферроцениленфенилметан (III) $C_6H_5CH(C_5H_4FeC_5H_4)_2CHC_6H_5$, выход 30—37,5%, т. пл. 218—220° (из диоксана), и продукт неполной конденсации $C_5H_5FeC_5H_4CH(C_6H_5)$-$C_5H_4FeC_5H_4CH(OH)C_6H_5$, выход 30—37,5%, т. пл. 268—270° (все т-ры плавления определялись в запаянных капиллярах). III вымывали из смеси кипящим ацетоном. Н. Волькенау

11804 К. Химия тропонов и трополонов. Посон П. Пер. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1956, 204 стр., 9 р. 20 к.

11805 К. Методы синтеза в органической химии. Общие сведения, задачи и ответы. Изд. 3-е. Билман, Клеленд (Methods of synthesis in organic chemistry; outlines, problems and answers. 3d ed. Billman John Henry, Cleland E. S. Ind. univ. bookstore, 954, 264 pp., 2.75 doll.) (англ.)

11806 К. Кетокислоты и оксикислоты мезодигидроантраценов. Фартуа (Ceto-acides et acides alcools mesodihydroanthracéniques. Thèse. Farthouat Jean-Marie. Chartres, impr. de Durand, 1955, 28 p.) (франц.)

11807 К. Изучение некоторых производных трифторметилбензойной кислоты. Вейсс (Etude de certains dérivés des acides trifluorométhylbenzoïques. Thèse. Weiss Francis. Lyon, Faure, 130 p., ill.) (франц.)

11808 Д. Изучение реакции хлорирования пропана. Ильина Д. Е. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т нефти АН СССР, М., 1956

11809 Д. Исследование в области синтеза и превращений β-хлорэфиров, полученных из олефинов крекинга нефти. Максимова И. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Грозненск. нефт. ин-т, Грозный, 1956

11810 Д. Часть I. Синтез некоторых новых веществ местноанестезирующего действия. Часть II. Синтез некоторых новых галоидозамещенных аминов, повышающих кровяное давление. Часть III. Торможение анаэробного гликолиза Na-соли N-лауроилсаркозина. Карбон (Part I. The synthesis of some new local anesthetics. Part II. The synthesis of some new halogen — substituted pressor amines. Part III. The inhibition of anaerobic glycolysis by sodium N-lauroylsarcosinate. Carbon John Anthony. Doct. diss. Univ. Northwestern, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1488—1489 (нем.)

Синтезированы в-ва $C_6H_5NHCOCH_2NR_2$, замещ. в положениях 2 и 6 двумя CH_3O-группами, 2 атомами Cl или же CH_3- и CH_3O-группами (R везде = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9). Эти в-ва обладают раздражающими свойствами. Полученные 4-HO-2-$ClC_6H_3 \cdot CHOHRNHCH_3 \cdot$HCl (R = CH_2 и CH_2CH_2) по силе действия значительно уступают синэфрину. $CH_3(CH_2)_{10}CON(CH_3)$-CH_2COONa в конц-ии 1 *ммоль* сильно тормозит действие гексокиназы дрожжей, по-видимому, вследствие адсорбции гексокиназой. Я. Комиссаров

11811 Д. Изучение реакции сульфоокисления и сульфохлорирования низших алифатических углеводородов. Грязнов Г. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. нефт. ин-т, М., 1956

11812 Д. Алкилирование ксиленольной фракции фенолов изобутиленом с целью выделения из смеси 3,5-диметилфенола. Кельцева О. Б. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1956

11813 Д. Эфиры сульфамидбисфосфорной кислоты. Матвеенко Л. Л. Автореф. дисс. канд. хим. н., Днепропет. хим.-технол. ин-т, Днепропетровск, 1956

См. также: раздел *Промышленный органический синтез* и **рефераты:** Соединения алифатич. 11458, 12395, 12957; алициклич. 10889, 12455; ароматич. 10858, 10866, 11164, 11463, 11466, 12073, 12163, 12188, 12445, 13191, 13192, 13196, 13201—13203, 13293—13297, 13300, 13309; гетероциклич. 10858, 10888, 11293, 11451, 11452, 11471, 12452, 13301, 13303, 13304, 13308; элементорганич. 12395, 12454, 13186, 13299

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

11814. Энолизация лактозы в присутствии щелочи (Сообщение 3-е). Нахманович М. И., Берман С. Л., Тр. Вологод. молочн. ин-та, 1955, вып. 13, 193—201

Для сопоставления способности различных сахаров к образованию енольных форм, что может служить характеристикой их относительной устойчивости, проведены опыты нагревания лактозы (I) в присутствии щелочи при т-рах, близких к 100°, продолжительностью до 1 мин. Обнаружена высокая способность I к енолизации, которая, вероятно, связана с более легким переходом I в оксоформу, и следовательно большей реакционной способностью, а также с ее биологич. значением и превращением в лактулозу. К 10 *мл* 0,25 *М* р-ра I прибавляют сухую CaO до ~0,5 н. конц-ии и вавесь погружают в глицериновую баню (160°). За 30—40 сек. т-ра р-ра достигает 95—98,° нагрев прекращают через нужный промежуток времени. При 60° происходит позеленение р-ра, который затем становится желтым и бурым. Содержание лактозы определяют по Бертрану до и после нагревания со щелочью, енолов — двумя методами (см. сообщение 2, РЖХим, 1956, 78209). Результаты в большинстве случаев довольно близки, но иногда расходятся вдвое. Из приведенной таблицы видно, что максимум енолизации соответствует меньшей продолжительности нагрева (поднятие т-ры до 95° за 41 сек. дает 30—35% ендиолов при 60% неразложившейся I, нагрев 100 сек. до 98—99°—18% ендиолов). В опытах, проведенных при 50°, максимум енолов приходится на 0,5 часа нагревания (~16%). Уменьшение конц-ии CaO до 0,4 н. замедляет процесс енолизации (за 1 час 12% енолов). При действии 0,4 н. NaOH на 0,4 н. I получают при нагревании до 50° за 30 мин.— 1 час 46% енолов. Подтверждено ранее высказанное о глюкозе положение, что нейтр-ция щел. р-ров приводит к снижению кол-ва енолов. При нагревании I до 50° с NaOH в результате нейтр-ции % енолов снижается за 1 час с 41,2 до 11,7, за 2 часа с 28,4 до 5,9%. В. Зеленкова

11815. **Дезаминирование D-глюкозамина, D-глюкозаминовой кислоты и D-глюкозаминола. Фостер** (Deamination of D-glucosamine, D-glucosaminic acid and D-glucosaminol. Foster A. B., Chemistry and Industry, 1955, № 22, 627 (англ.)

Вальденовское обращение (ВО) при дезаминировании D-глюкозамина и D-галактозамина HNO_2 обусловлено наличием пиранозного кольца аминосахара (Peat S., Advanc. Carbohyd. Chem., 1946, 2, 62). В тех же условиях дезаминирование D-глюкозаминовой и D-галактозаминовой к-т, также как и дезаминирование аланина, протекает без ВО. В отличие от $C_2H_5CH(NH_2)CH_3$ 2-амино-2-дезокси-D-сорбит («D-глюкозаминол») дезаминируется HNO_2 без ВО. Таким образом, COOH- и CH_2OH-группы участвуют в р-ции дезаминирования. Предложены электронные схемы реакции. Л. Май

11816. **Исследование каррагинина: сравнение фракций, полученных посредством хлористого калия и последовательным экстрагированием при повышенных температурах. Горинг, Янг** (Studies on carrageenin: comparison of fractions, obtained with potassium chloride and by successive extraction at elevated temperatures. Göring D. A. I., Young E. Gordon), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 3, 480—495 (англ.)

Полисахарид красной водоросли *Chondrus crispus* каррагинин (1,3′-поли-D-галакто-4-сульфат) фракционировали ступенчатым осаждением р-ром KCl, а также последовательным экстрагированием р-ром CH_3COONa (ионная сила 0,02) при 30° (А), 60° (Б) и 100—120° (В). Экстракт (Б) обладает высокой способностью гелеобразования. Содержание фракций: А 35%, Б 50%, В 15%. $[\alpha]^{23}D$ (0,3%): А 45—50°, Б 45—60°, В $< 30°$. Содержание SO_4 ($\pm 0,7\%$): А 26%, Б 22—26%, В $<20\%$. Фракции исследованы в виде Na-соли, полученной диализом против р-ра CH_3COONa, затем разб. р-ра NaOH и вакуумзамораживанием диализата. При фракционировании с помощью KCl А и В концентрируются в жидкой фазе. Приведены данные определенной вязкости электрофореграммы и седиментационные диаграммы (ультрацентрифуга). Описан аппарат для измерения прочности геля. Различие свойств А и Б, вероятно, связано с различием структуры цепей. В, по-видимому, представляет собой продукт десульфирования А или Б. Л. Май

11817. **К химии коры *Coutarea latiflora* Д. С. Кайзер, Гейер** (Zur Chemie der *Rinde* von *Coutarea latiflora* D.C. Kaiser Hans, Geyer Heinz), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 11—12, 535—544 (нем.)

В порошке коры найдено (в %): влажность 7,61, зола 5,92, клетчатка 20,7, белок 9,58, таниды (катехиновые) 1,83 (в пересчете на таннин); смоло- и резиноподобные в-ва — 12, воск, сапонины, крахмал, лигнин. Жиры, жироподобные в-ва и эфирные масла не найдены. Кислые и нейтр. водн. и спирт. экстракты содержат небольшие кол-ва хинина, хинидина и побочных алкалоидов хинной коры. В водн. и спирт. экстрактах найдены: глюкоза (I), арабиноза (II), рамноза (III), флавоновый агликон $C_{15}H_{12}O_6$ (IV), т. пл. $>350°$, R_f 0,75, гликозид (V), т. пл. 263, R_f 0,48, и следы другого гликозида (VI), R_f 0,32. При гидролизе V дает IV и I, а VI распадается на IV, I, II и III. Все R_f найдены при хроматографировании на бумаге в восходящем токе, р-ритель бутанол-этилацетат-вода (4 : 1 : 5) или бутанол-лед. CH_3COOH-вода (4 : 1 : 5). УФ-спектры: $\lambda_{макс}$ (мμ) IV 217—310; V—210, 324. (Приведены кривые). Л. Май

11818. **Структура камеди мангозы. Мукерджи, Сривастава** (The structure of neem gum. Mukherjee S., Srivastava H. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 422—423 (англ.)

Камедь (К) *Melia azadirachta* (золы 5,4%) после подкисления ее р-ра HCl (к-той) и осаждения спиртом дает свободную к-ту, золы 0,92%, эквивалент 1080, $[\alpha]^{21}D - 70°$ (c 0,3; вода). При гидролизе К (0,05 н. H_2SO_4, 100°, 22 часа) сначала отщепляются L-арабиноза (I) и L-фукоза (II), затем D-галактоза (III) и образуется гексасахаридуроновая к-та (IV); нерастворимая в CH_3OH Ва-соль, $[\alpha]^{35}D$ $-8°$ (c 0,5, вода), 6,4% Ва. Гидролиз IV (н. H_2SO_4, 100°, 7 час.) дает III и альдобиуроновую к-ту (V); Ва-соль, $(C_{12}H_9O_{12})_2Ba$, нерастворима в CH_3OH, $[\alpha]^{87}D + 67°$ (c 0,1, вода). Из 30 г К гидролизом (н. H_2SO_4, 100°, 40 час.) получено 9,5 г Ва-соли V. После полного гидролиза К (2 н. H_2SO_4, нагревание в запаянной трубке, 24 часа) хроматографией на бумаге обнаружены III и I (в соотношении 3 : 2), II, D-глюкуроновая к-та и следы D-ксилозы. V является 4-(D-глюкопиранозилуроновая к-та)-D-галактопиранозой. Метилированием Ва-соли $(CH_3)_2SO_4$, затем реактивом Пюрди получен 4-(2,3,4-триметил-D-глюкопиранозилуроновогометиловый эфир)-метил-2,3,6-триметил-D-галактопиранозид (VI), т. кип. 195—225°/0,5—1 мм (т-ра бани). При гидролизе VI кипячением с н. H_2SO_4 (16 час.) с последующим окислением Br-водой образуются 1,4-лактон 2,3,6-триметил-D-галактоновой к-ты и 6-метиловый эфир 1,5-лактона 2,3,4-триметил-D-сахарной (в оригинале глюкароновой) к-ты. При окислении К ($NaJO_4$, 33°, 6—7 дней) образуется 2 моля HCOOH на 1 экв К, но часть остатков III сохраняется; очевидно К содержит сильно разветвленную цепь. А. Лихтенберг

11819. **Строение «глюказидона» Маурера. Влияние ароматического ядра на дегидратацию цепей многоатомных спиртов. V. Гомес-Санчес, Ируэла-Антиньоло, Гарсия-Гонсалес** (La estructura de la «glucazidona» de Maurer. Influencia del nucleo aromatico en la deshidratacion de cadenas polialcoholicas V. Gómez-Sánchez A., Yruela Antiñolo M., García González F.), An Real soc. española fis. y quim., Ser. B, 1954, **50**, № 4, 431—440 (исп.)

Установлено, что «глюказидон», полученный дегидратацией 2-D-*арабо*-тетраоксибутилхиноксалина (I) с выделением 3 молей воды и рассматривавшийся Маурером (Ber., 1934, **67**, 1980; 1935, **68**, 1717; 1937, **70**, 1857) как 1,2-(1′,2′-пиридон-4-1,2-дигидрохиноксалин, представляет собой 2-(2′-фурил)-хиноксалин (II). Строение II подтверждено встречным синтезом из метил-2-фурилкетона через 2-фурилглиоксаль (III), который при нагревании с *о*-фенилендиамином (IV) превратился в II. Синтезом из фурил-2-глиоксиловой к-ты (V) показано, что соединение, рассматривавшееся Маурером как 10-оксиглюказидон, является 2-(2′-фурил)-3-оксихиноксалином (VI). Аналогично показано, что в-во, полученное Маурером при дегидрировании продукта конденсации фенилмагнийбромида (VII) с II, является 2-фурил-3-фенилхиноксалином (VIII). 15 г I нагревали 2 часа при 100° с 50 мл конц. H_2SO_4; после выливания на лед и экстракции эфиром выделен II, выход 4,5 г, т. пл. 102—104° (из сп. или водн. сп.). 2 г III в 20 мл абс. спирта нагревали 2 часа с 2 г IV, через 12 час. получено 2,2 г II. 5 г 2-D-аработетраоксибутил-3-оксихиноксалина нагревали 2 часа с 20 мл конц. H_2SO_4, после выливания в ледяную воду и фильтрования получен VI, т пл. 264° (из водн. ацетона). VI выделен также при взаимодействии 1 г V с 1 г IV в спирте (24 часа при $\sim 20°$). При р-ции VII (из 4 г C_6H_5Br и 0,6 г Mg) с 3 г II получено 3,5 г 2-фурил-3-фенил-3,4-дигидрохиноксалина (IX), т. пл. 149° (из бзл.). 0,15 г IX нагревали несколько минут с 0,29 г $FeCl_3$, выделили VIII, который образовался также при

быстрой перегонке **IX** в вакууме. 0,5 *г* бензофурила кипятили 2 часа с 0,27 *г* **IV** в 1 *мл* спирта, получили 0,65 *г* **VIII**. Л. Песин

11820. Кристаллические бруциновые соли олигогалактуронидов. Мак-Криди, Мак-Ком, Блэк (Crystalline brucine salts of oligogalacturonides. McCready Rolland M., McComb Elizabeth A., Black Dale R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 11, 3035—3036 (англ.)

При гидролизе полигалактуроновой к-ты посредством полигалактуроназы образуются олигогалактуроновые к-ты, бруциновые соли которых были выделены в кристаллич. форме после хроматографич. разделения на бумаге. Получены моногидрат бруциновой соли галактуроновой к-ты (I), моногидрат дибруциновой соли дигалактуроновой (II) и гидрат (15% H_2O) трибруциновой соли тригалактуроновой к-т (III). Для I, II и III $[\alpha]^{25}D$ —7,5, +25, + 35° соответственно. Приведены дебайеграммы полученных в-в, а также межплоскостные расстояния и относительные интенсивности. Б. Поглазов

11821. Изомеризация α-пинена в паровой фазе. Окада, Фусисаки (α-ピネンの氣相異性化について. 岡田幸雄. 伏崎彌三郎), 工業化學雜誌, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Soc., 1956, 59, № 6, 719—722 (япон.)

Пропускают пары α-пинена со скоростью 2 *л/час* над нагретым до 300° катализатором из кремнезема (I), SiO_2, Al_2O_3, MgO, TiO_2, а также смесями I с MgO от 1 : 1,5 до 1 : 6, с Al_2O_3 от 7 : 1 до 1 : 3, TiO_2 4 : 5 и 2 : 3, смесью Al_2O_3 и MgO 5 : 4, SiO_2 и MgO 3 : 1, MgO и $MgSO_4$ 1 : 3, I, MgO и $MgSO_4$; I, MgO и $MgSO_4$. Изомеризация идет на 13—100%, из продуктов р-ции выделяют камфен (до 24,8%), изоборнеол и дипентен. Н. Швецов

11822. О терпенах. LXVI. Строение β-элемена. Сикора, Героут, Шорм (O terpenech. LXVI. Konstituce β-elemenu. Sykora V., Herout V., Šorm F.), Chem. listy, 1955, 49, № 6, 942—943 (чеш.); Сб. чехослов. хим. работ, 1956, **21**, № 1, 267—268 (англ.; рез. русс.)

Для установления расположения двойных связей β-элемента(I), (РЖХим, 1955, 9563) проведено его озонирование, при котором получено 3,2 моля формальдегида, что свидетельствует о нахождении всех трех двойных связей I вне цикла. При пиролизе 15,6 *г* бензоата элемола перегонкой в токе CO_2 при 210—240°/100 *мм* и хроматографировании на Al_2O_3 фракции нейтр. в-в, кипящих при 125—129°/21 *мм*, получено 3 *г*, I, т. кип. 128—129°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4949, d^{24} 0,8803, αD — 11, 1°. Сообщение LXV см. РЖХим, 1955, 43104. И. К.

11823. О терпенах. LXVII. Продукты гидрирования сантонина и алантолактона. Ковач, Героут, Горак, Шорм (O terpenech. LXVII. Hydrogenačni produkty santoninu a alantolaktonu). Kovács Ödön, Herout Vlastimil, Horák Milan, Šorm Frantisek), Chem. listy, 1955, 49, № 12, 1856—1869 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 1, 225—239 (англ.)

При гидрировании сантонина (I) в разных условиях образуются три изомера 3-кетосантанолида-5,12 (**IIа, б и в**), при их дальнейшем гидрировании получают соответствующие 3-оксисантанолиды-5,12 (**IIIа, б, в**). При восстановлении по Клемменсену **IIа** и **IIв** дают сантанолид-5,12 (**IVа**), а **IIб** превращается в сантанолид-5,12 (**IVб**). При взаимодействии **IIа, б и в** с этилендитиолом (**V**) получаются этилентиокетали, которые при обессеривании скелетным Ni образуют соответственно **IVа, б и в**. **IIв** легко изомеризуется в **IIа**. $LiAlH_4$ восстанавливает **IVа** в сантандиол-5, 12 (**VI**), а алантанолид-5,12 (**VII**) в алантандиол-5,12 (**VIII**). Даны ИК-спектры **IVа, б и в, VII, IIа, б и в, IIIв, VI, VIII**, 5,12-оксидосантана (**IX**) и алантен-Δ (?)-ола-12 (**X**). При гидрировании 0,1 моля **I** в 200 *мл* CH_3OH с $Pd/BaCO_3$ получают **IIа**, выход 74%, т. пл. 158°, $[\alpha]^{18}D + 30° \pm 1°$ (*c* 5.0) (все $[\alpha]D$ определены в хлф.); маточные р-ры от **IIа** упаривают, остаток растворяют в водн. NaOH, после подкисления эфиром извлекают 3-кето-5-оксисантановую к-ту (**XI**), выход 10.8%, т. пл. 190—192° (из 50%-ного CH_3OH), $[\alpha]^{20}D + 20{,}7° \pm 1°$ (*c* 7,45). Р-р 2 *г* **XI** и 0,5 *г* *п*-толуолсульфокислоты (**XII**) в 50 *мл* лед. CH_3COOH выдерживают 5 час., разбавляют водой и извлекают эфиром **IIб**, выход 89%, т. пл. 103—105° (из 70%-ного CH_3OH), $[\alpha]^{21}D + 11{,}3° \pm 1°$ (*c* 3,88). Гидрированием **IIб** в лед. CH_3COOH с PtO_2 получают **IIIб**, т. пл. 213—215° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D — 8{,}5° \pm 1°$ (*c* 4). 4 *г* **I** гидрируют в CH_3OH с PtO_2 (120 *атм*, 20°) получают **IIIв**, выход 44%, т. пл. 135° (из 50%-ного CH_3OH), $[\alpha]^{20}D + + 42{,}7° \pm 1°$ (*c* 3,97). Смесь 0,66 моля CrO_3, 0,1 *мл* воды, 1 *ммоля* **IIIв** и 6 *мл* CH_3COOH оставляют на 20 час., разбавляют водой (6 *мл*) с несколькими каплями спирта, упаривают и эфиром извлекают **IIв**, т. пл. 145—146°, $[\alpha]^{20}D + 77{,}5 \pm 2°$ (*c* 5,12). 0,01 моля **IIа** восстанавливают по Клеменсену (8 *г* Zn; 21 *мл* HCl; 1 : 2, кипячение 12 час.), эфиром извлекают **IVа**, выход 93%, т. пл. 154° (из 90%-ного сп.). $[\alpha]^{20}D + + 26{,}8 \pm 1°$ (*c* 4,45). Так же из **IIб** получают **IVб**, выход 70%, т. пл. 86—87° (из сп.), $[\alpha]^{20}D — 27{,}9° \pm 2°$ (*c* 3,8). 100 *мг* **IIв** кипятят 12 час. с 4 *мл* HCl (1 : 2), получают 65 *мг* **IIа**. Смесь 0,01 моля **IIа**, 50 *мл* лед. CH_3COOH, 0,01 моля **V** и 0,96 *г* **XII** оставляют на 3 часа при 20° и выливают на лед, получают этилентиокеталь **IIа**, выход 99%, т. пл. 195—196° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D + 44{,}7° \pm 1$ (*c* 4,95), который (0,005 моля) при кипячении 8 час. в 120 *мл* диоксана с 15 *мл* скелетного Ni I дает **IVа** с выходом 98%. Аналогично из **IIб** получают этилентиокеталь, выход 81%, т. пл. 122—123° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D — 11{,}08° \pm 1°$ (*c* 6,32), а из него **IVб**, выход 95%. В тех же условиях **IIв** через этилентиокеталь [выход 95%, т. пл. 166—167° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D + 37{,}9° \pm 1°$ (*c* 3,95)] превращают в **IVв**, т. пл. 137—139° (после кристаллизации из спирта и диизопропилового эфира и сублимации (12 *мм*, 110°)) $[\alpha]^{20}D + 92{,}2 \pm 2°$ (*c* 3,73). Смесь 0,1 моля $LiAlH_4$, 0,05 моля **IVа** и 600 *мл* эфира перемешивают 2 часа, разлагают 6 *мл* воды и 200 *мл* 25%-ной H_2SO_4, эфиром извлекают **VI**, выход 98%, т. пл. 154—155° (из бзл.), $[\alpha]^{20}D — 25{,}3° \pm 1°$ (*c* 4,12 в хлф.-CH_3OH; 1 : 1). 2 *ммоля* **VI** растворяют при 0° в 5 *мл* $SOCl_2$, через 1,5 часа $SOCl_2$ отгоняют, после хроматографирования на Al_2O_3 (петр. эф.) получают 180 *мг* циклич. сульфита **VI**, т. пл. 75—76° (из сп.), $[\alpha]^{20}D — 253° \pm 2°$ (*c* 2,84), который при омылении в водно-спирт. NaOH вновь дает **VI**. Кипячение 30 мин. 2,5 *ммоля* **VI** с 0,1 *г* **XII** в 12 *мл* C_6H_6 приводит к **IX**, выход 84%, т. кип. 132—133°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4972, d_4^{20} 0,9788, $[\alpha]^{20}D — 39{,}54°$. При перегонке с водяным паром 3 *кг* корня *Inula Helenium*, кристаллизации отгона из 70%-ного спирта и гидрировании продукта при 45° с PtO_2 в этилацетате получают 16,3 *г* **VII**, т. пл. 147—147,5° (из сп.), $[\alpha]^{18}D + 14{,}6 \pm 1°$ 1,92). При восстановлении **VII** $LiAlH_4$ получают **VIII**, выход 93%, т. пл. 111—112° (из бзл.-петр. эф.; 1 : 3), $[\alpha]^{20}D — 6{,}2 \pm 1°$ (*c* 4,55). **VIII** переводят в циклич. сульфит (как **VI**), выход 47%, т. пл. 114—116° (из сп.), $[\alpha]^{20}D — 52{,}4° \pm 2°$ (*c* 3,62). Дегидратацией в условиях получения **IX** из **VIII** получают **X**, выход 88%, т. кип. 133—135°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5078, d_4^{20} 0,9879, $[\alpha]^{20}D$ —32,7° ± 2°. Iaromír Plešek

11824. О терпенах. LXVIII. Образование двух тетраалкилазуленов при обработке полыни горькой. Су-

хий, Героут, Шорм (O terpenech. LXVIII. Vznik dvou tetraalkylazulenů při zpracováni pelyňku pravého. Sychý Miloš, Herout Vlastimil, Šorm František), Chem. listy, 1955, 49, № 12, 1870—1878 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 2, 477—486 (англ.; рез. русс.)

Техническая смесь азуленов, полученная при обработке полыни щелочью, противоточным распределением между петр. эфиром и 52,5%-ной H_3PO_4 разделена на два новых азулена: $C_{16}H_{20}$ (I), выделенный из петр. эфира, и $C_{15}H_{18}$ (II), выделенный из фосфорнокислых фракций. При окислении I и II $KMnO_4$ получены уксусная и пропионовая кислота. Показано, что нагревание (24 часа) экстрактов полыни с 10%-ным NaOH приводит к хамазулену, а при нагревании их в присутствии стеблей полыни получаются I и II. II и I образуются при щел. алкилировании оксигваядиенолида (III) и абсинтина (IV) соответственно HCHO и CH_3CHO. При гидрировании I и II в CH_3COOH над PtO_2 получают декагидропроизводные. На этом основании авторы приписывают I структуру 1,4-диметил-2,7-или 6,7-диэтилазулена, а II структуру 1,2,4-либо 1,4,6-триметил-7-этилазулена. С целью сравнения синтезированы 1,4-диметил-7-*втор*-бутилазулен (V) и 1,4-диметил-3,7-диэтилазулен (VI). Из 0,7 *г* технич. смеси I и II выделено 0,254 *г* I, т. кип. 173°/9 *мм*; тринитробензолат (ТНБ), т. пл. 133° (из сп.), и 0,16 *г* II, т. кип. 160°/11 *мм*; ТНБ, т. пл. 150° (из сп.). Смесь 50 *мг* III с 20 *мг* 30%-ного HCHO и 100 *мл* 10%-ного NaOH нагревают 20 час. при 100°, после подкисления с водяным паром отгоняют азулен, из которого на Al_2O_3 петр. эфиром выделяют II. Смесь *втор*-C_4H_9Li (из 27 *г втор* -C_4H_9Cl, 2,2 *г* Li и 50 *мл* петр. эф.) и р-ра 2,2 *г* 2,8-диметил-(0,3,5)-бициклодеканона-5 в 30 *мл* эфира кипятят 6 час., разлагают водой и разб. H_2SO_4 и из эфирного экстракта выделяют 2,8-диметил-5-*втор*-бутил-(0,3,5)-бициклодеканол-5 (VII), выход 39%, т. кип. 157°/9 *мм*. При нагревании 1 *г* VII с 1,5 *г* $KHSO_4$ (180°, 20 мин.) получают 2,8-диметил-5-*втор*-бутил-(0,3,5)-бициклодецен (VIII), $d^{20}{}_4$ 0,8813. Смесь 0,6 *г* VIII и 0,35 *г* S нагревают 15 мин. при 180°, продукт хроматографируют на Al_2O_3 и петр. эфиром вымывают V, выход 11%; ТНБ, т. пл. 126° (из сп.). Смесь 0,4 *г* хамазулена, 50 *мл* CH_2Cl_2, 8,2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1,5 *мл* эфирата BF_3 оставляют на 48 час.; CH_2Cl_2-экстракт промывают водой и после отгонки р-рителя хроматографируют на Al_2O_3; бензолом вымывают 0,25 *г* 3-ацетилхамазулена (IX); ТНБ, т. пл. 123° (из сп.). Смесь 0,22 *г* IX, 30 *мл* эфира и 0,15 *г* $LiAlH_4$ после стояния 24 часа разлагают 100 *мл* воды и эфирный экстракт после отгонки эфира хроматографируют на Al_2O_3, петр. эфиром вымывают VI; ТНБ, т. пл. 148° (из сп). Приведены УФ-спектры I, II, V и VI, ИК-спектры I, II и их декагидропроизводных и V, а также видимые спектры I, II и V.

Jaromír Plešek

11825. О терпенах. LXIX. Строение дегидрокостуслактона. Романюк, Героут, Шорм (O terpenech LXIX. Konstituce dehudrokostuslaktonu. Romaňuk Miroslav, Herout Vlastimil, Šorm František), Chem. listy, 1955, 49, № 12, 1879—1885 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 4, 894—901 (англ.; рез. русс.)

Дегидрокостуслактон (I) (из *Saussurea lappa* Clarke) при гидрировании дает гексагидропроизводное (II), которое на основе ИК-спектра идентифицировано как гваянолид (см. РЖХим, 1954, 27127). При дегидрировании I получен хамазулен (III), а дегидрирование II приводит к смеси S-гвайазулена (IV), Se-гвайазулена (V), III и 2,4-диметил-7-этилазулена (VI). Эфир р-р костусового масла промыт бикарбонатом, омылен кипячением с NaOH, р-р солей промыт эфиром и подкислением вновь переведен в лактон, который отмыт от фенолов холодной щелочью; получен I, т. кип. 140—143°/0,5 *мм*, т. пл. 61°, $[\alpha]^{20}D$ — 12,9°. При гидрировании I с PtO_2 в лед. CH_3COOH получен II, т. кип. 135—137°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5076, d_4^{20} 1,0545, $[\alpha]^{20}D$ + 46,5°. 11,4 *г* II и 11,6 *г* Se нагреты до 320—335° и из продуктов хроматографией на Al_2O_3 и извлечением 79%-ной H_3PO_4 выделена смесь азуленов, которая хроматографированием на бумаге (импрегнирована парафиновым маслом промыта 48%-ной H_3PO_4) была разделена на IV, V, III, тринитробензолат, т. п. 130°, и VI, тринитробензолат, т. пл. 112°. Даны ИК-спектры I, II, VI, видимые и УФ-спектры VI.

Jan Kovář

11826. Изучение летучих растительных веществ CXXXVIII (I). Истинный *изо*-α-ирон [*транс*-(2,6)-*цис*-($2_1 2_2$)-6-метил-α-ионон]. Нав (Études sur les matières végétales volatiles CXXXVIII (I). Sur l'*iso*-α-irone vraie [*trans* (2,6); *cis* (2_1, 2_2)-méthyl-6, α-ionone]. Naves Yves René), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 253—257 (франц.)

Изо-α-ирон (I), строение которого ранее (Helv. chim. acta. 1949, 32, 2552) ошибочно приписывалось в-ву, оказавшемуся *нео-изо*-α-ироном (II), выделен разгонкой смеси иронов. Строение установлено на основании изучения ИК-спектра. II в отличие от I обладает запахом фиалки. Промежуточную фракцию между *нео*-α- и *нео*-β-иронами разгоняют многократно на колонке при 0,10—0,15 *мм* в атмосфере N_2; отбирают фракцию с $n^{20}D < 1,4980$. Последующей разгонкой на колонке с вращающейся лентой получают I, т. кип. 52—54° / 0,10 — 0,12 *мм*, d_4^{20} 0,9306; n_C^{20} 1,49105; $n^{20}D$ 1,49502, n_F^{20} 1,50460; 4-фенилсемикарбазон, т. пл. 158,5—159,5° (сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 151—152° (CH_3OH). Гидрирование I над скелетным Ni привело к дигидроизо-α-ирону, идентифицированному в виде семикарбазона. Приведены кривые ИК-спектров I и II. Сообщение CXXXVII см. РЖХим, 1956, 78221.

В. Дашунин

11827. Синтезы в ряду каротиноидов. XXXIV. Синтез альдегидов C_{14} и C_{15}. Инхоффен, Эрдман (Synthesen in der Carotinoid-Reihe. XXXIV. Aufbau von C_{14}- und C_{15}-Aldehyden. Inhoffen Hans Herloff, Erdmann Dietrich), Liebigs Ann. Chem., 1956, 598, № 1, 51—64 (нем.)

Описан синтез альдегидов: *изо*-C_{14} (I) и C_{15} (II), исходя из 1,1,5,-триметилциклогексанона-6 (III). Полученный I не идентичен с альдегидом *изо*-C_{14}, синтезированным ранее (РЖХим, 1955, 37419). Получить соответствующий II триеналь не удалось. Из 9 *г* III и 4,5 *г* MgBr-этоксиацетилена (получен действием C_2H_5MgBr из 1,65 *г* Mg) в эфире (18 час.) после разложения р-ром NH_4Cl получают этоксиэтинилкарбинола (IV), выход 63%, т. кип. 110—111° / 4 *мм*. При гидрировании 8,5 *г* IV в этилацетате с 160 *мг* 8%-ного $Pd/BaSO_4$ (35 мин.) образуется енолэфир (V) (выход 8,5 *г*, не очищался), который при встряхивании в диоксане с 10%-ной H_2SO_4 (90 мин.) дает триметилциклогексилиденацетальдегид (VI), выход 78%, т. кип. 52—55°/5·10^{-3} *мм*; семикарбазон (СК) (VII), т. пл. 204,5—206,5° (из CH_3OH). Из 5,2 *г* VI и 6,75 *мл* $CH(OC_2H_5)_3$ + 115 *мг* NH_4NO_3 в 2,2 *мл* абс. спирта (3 дня, ~20°) получен ацеталь (VIII), выход 63%, т. кип. 65°/10^{-2} *мм*. При конденсации, 13 *г* VIII с 7 *мл* $CH_3CH{=}CHOC_2H_5$ + 150 *мг* $ZnCl_2$ (60°, 1 час) образуется эфироацеталь (IX), выход 90% (не очищался). Смесь 5,1 *г* IX, 25 *мл* диоксана, 2,5 *мл* воды и 1 *г* H_3PO_4 (*d* 1,7) + следы гидрохинона нагревают (115—120°, 6 час.) с постепенным введением смеси

диоксан + вода (10 : 1) и отгонкой летучих в-в; остаток выливают в 250 *мл* воды (0°), извлекают I петр. эфиром, очищают перегонкой и хроматографированием на Al_2O_3 из петр. эфира с вымыванием петр. эфиром +30% C_6H_6, выход I 60 %, т. кип. 84—86°/$5 \cdot 10^{-3}$ *мм*; фенилсемикарбазон (X), т. пл. 157—158° (из CH_3OH).

I, VI, VIII, IX IV, V, XI, XIV II, XIX XXIV

I R = $CHCH=C(CH_3)CHO$; II R = $C \equiv CC(CH_3)=CHCHO$
IV R = $C \equiv COC_2H_5$; V R = $CH=CHOC_2H_5$; VI R = $CHCHO$;
VIII R = $CHCH(OC_2H_5)_2$; IX R = $CHCH(OC_2H_5)CH(CH_3)CH(OC_2H_5)_2$
XI R = $C \equiv CC(CH_3)=CHCH_2OH$; XIV R = $CH=CHC(CH_3)=$ $=CHCH_2OH$; XIX R = $C \equiv CC(CH_3)=CHCH_2OH$

К Mg-комплексу из 22 *г* Mg и 156 *г* C_2H_5Br (с C_2H_5J выходы хуже) добавляют 39,6 *г* 3-метилпентен-2-ин-4-ола-1 в эфире (кипячение, 2,5 часа), затем 55 *г* III в эфире (60°, 3,5 часа); после разложения р-ром NH_4Cl и извлечения петр. эфиром, затем CH_3OH, получают 64 *г* смеси изомерных диолов (XI), разделяемых кристаллизацией из петр. эфира: (XIа), т. пл. 75,5—76,5°; (XIб), т. пл. 88—89°, т. кип. 121—123°/10^{-2} *мм*. При окислении 1 *г* XIа встряхиванием с 15 *г* MnO_2 в ацетоне (2 часа) образуется 0,95 *г* альдегида $C_{15}H_{22}O_2$ (XIIа), т. кип. 105°/10^{-2} *мм*; СК (XIIIа), т. пл. 137° (с 1 H_2O, из 50%-ного CH_3OH). Аналогично из XIб получен альдегид (XIIб), т. кип. 115°/0,1 *мм*; СК (XIIIб), т. пл. 181—183° (из 75%-ного CH_3OH). При восстановлении $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (кипячение, 2 часа) 10 *г* XIа дали 6,5 *г* диендиола (XIVа), т. кип. 130—140°/10^{-3} *мм*, а 6,8 *г* XIб —5,4 *г* (XIVб), т. кип. 130—140°/10^{-3} *мм*. Окислением (MnO_2 в ацетоне) получены альдегиды $C_{15}H_{24}O_2$ (XV): из 6,5 *г* XIVа —4,5 *г* (XVа), т. пл. 72—74° (из петр. эф.), т. кип. 110—130°/10^{-3} *мм*; СК (XVIа), т. пл. 158—160° (из водн. CH_3OH); из 2,3 *г* XIVб —0,9 *г* XVб, т. пл. 103,5—104,5°, СК (XVIб), т. пл. 110° (из 50%-ного CH_3OH). Из 11 *г* смеси изомеров XI действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (20 час.) получено 9 *г* смеси ацетатов (XVII), т. кип. 128—130°/0,02 *мм*, которая после обработки $POCl_3$ в пиридине (130°, 6 час.) образует ацетат 7,8-дегидро-β-ионилиденэтанола (XVIII), выход 52%, т. кип. 125—127°/0,6 *мм*. Омылением 3,8 *г* XVIII (1 *г* KOH, 40 *мл* сп. +5 *мл* воды, 20 час., ~20°) получено 2,76 *г* (в оригинале 276 *г*) 7,8-дегидро-β-ионилиденэтанола (XIX), т. кип. 130—140°/1 *мм*. При окислении 2,6 *г* XIX (MnO_2 в петр. эф.) образуется II (7,8-дегидро-β-ионилиденацетальдегид) выход 1,1 *г*, т. кип. 110—115°/0,2 *мм*; динитрофенилгидразон (XX), т. пл. 144—145° (из сп.); СК (XXI), т. пл. 197—197,5° (из CH_3OH). Из 5,4 *г* XIVб (аналогично XVII) получен ацетат (XXII), выход 4,1 *г*, т. пл. 104—104,5° (из петр. эф.). При дегидратировании 3,9 *г* XXII ($POCl_3$ в пиридине) образуется 903 *мг* ацетата триенола (XXIII), т. кип. 120—130°/0,5 *мм*. Из 880 *мг* XXIII омылением (180 *мг* NaOH в 10 *мл* CH_3OH +1 *мл* воды, 16 час., ~20°, атмосфера N_2) получено 390 *мг* триенола (XXIV), т. кип. 115—125°/0,5 *мм*, не окисляется MnO_2. Конденсацией 1,25 *г* I с димагнийбромацетиленом получено 1,3 *г* аморфного C_{30}-индиола (XXV), превращенного дегидратированием с аллильной перегруппировкой (кипячение в толуоле + *n*-толуолсульфокислота, с отгонкой воды) в C_{30}-ин-углеводород, полученный ранее (Inhoffen, Pommer, Bohrmann, Liebigs Ann. Chem., 1948, **561**, 26). Приведены данные УФ-спектров I, II, VI, VII и X — XXV. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 55237. В. Некрасов

11828. Об эфирном масле дикой мари железистой III. Структура аригазона (1). Такэмото, Накадзима (野生アリタソウの精油成分に就いて.第3報. Aritasone の構造に就いて. その 1. 竹本常松, 中島正), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 9, 1036—1039 (япон.)

Найдено, что ранее описанный (J. Pharmac. Soc. Japan., 1952, **72**, 975. Сообщение II см. РЖХимБх, 1956, 504) аритазон, т. пл. 105—106°, выделенный из эфирного масла *Chenopodium ambrosioides* L., в действительности является димером *l*-пинокарвона (I) и имеет строение II. При перегонке II деполимеризуется в I. При гидрировании с PtO_2 образует дигидроаритазон (III), т. пл. 113°. Под действием 1%-ной HCl в спирте II гидратируется с образованием двух продуктов состава $C_{20}H_{30}O_3$ с т. пл. 83—88° (IV) и с т. пл. 134—136°. Как IV, как и II дают мононитрофенилгидразон с т. пл. 236° (разл.). Приведены кривые ИК-спектров I—IV. С. Кожин

II

11829. Синтез сквалена. Трипетт (The synthesis of squalene. Trippett S.), Chemistry and Industry, 1956, № 3, 80 (англ.)

Сообщается о синтезе сквалена (I) по схеме:

$$[(C_6H_5)_3P(Br)CH_2CH_2—]_2 \xrightarrow[\text{геранилацетон}]{C_6H_5Li} [(C_6H_5)_3P=CHCH_2—]_2 \rightarrow$$

$\longrightarrow$ I, выход 35%, т. кип. 220° (т-ра бани) / 0,2 *мм*, $n^{21}D$ 1,4956. ИК-спектры полученного I (Iа) и природного I (Iб) с $n^{21}D$ 1,4959 практически идентичны, но Iа, возможно, отличается от Iб *цис-транс*-изомерией в положениях 10, 11 и 14, 15. При обработке Iа при —10° сухим HCl в ацетоне образуются два изомерных гексагидрохлорида (т. пл. 110—113° и 145° с разл.), идентичные полученным из Iб. В. Коптюг

11830. Обсуждение связи между изомерией и запахом. Никколини (Considerazioni sui rapporti fra isomeria e odore. Niccolini Pietro), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi 1956, **38**, № 3, 128—132; № 4, 157—161 (итал.)

На основании литературных данных обсуждена связь между изомерией и запахом органич. в-в. Различный запах имеют структурные (положение цепей, колец и т. п.), пространственные и оптич. изомеры. Вопрос не разрешен для таутомеров, поскольку они не могут быть выделены в чистом состоянии. Библ. 68 назв. Л. Яновская

11831. Фриделин и церин. Браунли, Спринг, Стивенсон, Строн (Friedelin and cerin. Brownlie George, Spring F. S., Stevenson Robert, Strachan W. S.), Chemistry and Industry, 1955, № 37, 1156—1158 (англ.)

На основании новых данных авторы предлагают изменить ранее предложенную ф-лу фриделина (I). Вопреки прежним данным I не может содержать группу $CH_2CH_2COCHCH—$, так как I был превращен в $\Delta^{13(18)}$-олеанен. Тетрациклич. кетон $C_{25}H_{42}O$, полученный из I, имеет строение (II), откуда следует, что «норфриделиндиону» (III) соответствует ф-ла (IIIа). Поэтому карбонильная группа I не может находиться в положе-

II IIIа IIIб

ции 1, как предполагалось ранее, а должна занимать положение 2 или 3. III следует правильно называть бисnорфриделиндионом. Авторы считают необоснованным мнение Кори и Уршпрунга (РЖХим, 1956, 25766), согласно которым III обладает строением (IIIб).

Л. Бергельсон

11832. **Тритерпены ряда фриделана. Часть I. Кетоны.** Кортни, Гаскойн (Triterpens of the friedelane series. Part I. Ketones. Courtney J. L., Gascoigne R. M.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2115—2119 (англ.)

Установлено, что кора дерева *Siphonodon australe* Benth. содержит более десяти тритерпенов ряда фриделана (I), которые могут быть разделены на кетонную, оксикетонную и полигидроксильную фракции. Кетонная фракция состоит из фриделина (II) (~0,2%), двух дикетонов (~15% и 1%), названных авторами фриделандионом-3, *x* (III) и фриделандионом-3, *y* (IV), и трикетона, фриделантриона-3, *x*, *y* (V) (~10%). При восстановлении по Клемменсену III дает I и фриделанон-*x* (VI), образующийся также в качестве единственного продукта р-ции при восстановлении III по Хуан—Минлону. Восстановление III с $NaBH_4$ приводит к двум эпимерным оксикетонам, 3α-оксифриделанону-*x* (VII) и 3β-оксифриделанону-*x* (VIII), который при восстановлении по Кижнеру дает фриделанол-3β (IX). *x*-Кетогруппа в III и VI затруднена: аналогично 11-кетогруппе в ряду стероидов она не реагирует с семикарбазидом и 2,4-динитрофенилгидразидом, не восстанавливается $NaBH_4$ и по Хуан — Минлону, но восстанавливается по Клемменсену. V образует только 3-моносемикарбазон. Восстановление 3-моноэтиленкеталя V (X) по Кижнеру и последующий гидролиз приводят к II, наряду с небольшими кол-вами I и *y*-оксифриделанона-3 (XI), дающего при окислении с CrO_3 в пиридине IV. При восстановлении V по Клемменсену образуются новый дикетон фриделандион-*x*, *y* (XII) и фриделанон-*y* (XIII), полученный также при восстановлении IV по Хуан—Минлону. Строение полученных кетонов подтверждено сравнением разностей молекулярных вращений. 55 *кг* высушенной измельченной коры *S. australe* Benth. экстрагируют перколированием с $CHCl_3$, экстракт упаривают, остаток растворяют в 12 *л* спирта, через несколько дней фильтруют, из остатка горячим C_6H_6 извлекают 72 *г* смеси тритерпенов. Фильтрат упаривают, остаток растворяют в 10 *л* C_6H_6, бензольный р-р экстрагируют 2 н. NaOH и хроматографируют на Al_2O_3; C_6H_6 и смесью C_6H_6 + + $CHCl_3$ вымывают 39 *г* смеси тритерпенов. Р-р объединенной смеси тритерпенов (140 *г*) в C_6H_6 хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают смесями $CHCl_3$ + + C_6H_6, постепенно увеличивая конц-ию $CHCl_3$. Получают II, выход 0,28 *г* (очищают хроматографированием на Al_2O_3 в петр. эф.-C_6H_6; 4:1), т. пл. 261—264° (из сп.-бзл.), [α] *D* — 21° (*c* 2,5); III, выход 22,5 *г*, т. пл. 248—250° (из сп.), [α] *D* + 115° (*c* 2,6), моносемикарбазон, т. пл. 247° (разл., из сп.); IV, выход 1,6 *г*, т. пл. 305—309° (из сп.-бзл.), [α] *D* — 62° (*c* 2,3), моносемикарбазон, т. пл. 331° (разл., из сп.), и V, выход 13,8 *г*, т. пл. 300—303° (из сп.), [α] *D* + 72° (*c* 2,4), моносемикарбазон, т. пл. 320° (разл., из сп.). Р-р 2 *г* III в 500 *мл* диоксана и 290 *мл* 10 н. HCl добавляют к амальгамированному Zn, приготовленному из 80 *г* Zn, смесь нагревают 5 час. при 100°, хроматографированием продукта (в петр. эф.-бзл.; 3 : 1) на Al_2O_3 выделяют I, выход 0,2 *г*, т. пл. 243—245° (из сп.-бзл.), [α] *D* + 22° (*c* 0,7; 20 *см*), и VI, выход 1,1 *г* т. пл. 241—243° (из сп.), [α] *D* + 152° (*c* 2,1). Р-р 5 *г*, III, 4,5 *г* KOH и 7 *мл* 85%-ного гидразингидрата (XIV) в 32 *мл* диэтиленгликоля кипятят 1,5 часа, отгоняют XIV и выдерживают смесь 5 час. при 200°, продукт хроматографируют в петр. эфире на Al_2O_3 и смесью петр. эфир.-C_6H_6 (1 : 1) вымывают VI, выход 1,3 *г*. Р-р 2 *г* III в 100 *мл* пиридина добавляют к р-ру 0,55 *г* $NaBH_4$ в 50 *мл* CH_3OH, содержащему 0,25 *мл* 1 н. NaOH, смесь выдерживают 24 часа и продукт хроматографируют (в бзл.) на Al_2O_3. C_6H_6 вымывают VIII, выход ~0,25 *г*, т. пл. 288—291° (из сп.), [α] *D* + 159° (*c* 1,0), ацетат, т. пл. 271—273° (из сп.), [α] *D* + 158° (*c* 0,5; 20 *см*), и VII, выход 0,25 *г*, т. пл. 307—311° (из сп.). [α] *D* + 145° (*c* 1,0), ацетат, т. пл. 305—307°, [α] *D* + 114° (*c* 0,7; 20 *см*) При повторении опыта в большем масштабе выход VIII составляет 53%. Смесь 1 *г* VIII, 6,5 *мл* безводн. NH_2NH_2 и р-ра 2,5 *г* Na в 30 *мл* CH_3OH нагревают 15 час. при 200° и р-р продукта р-ции в петр. эфире-C_6H_6 (3 : 1) фильтруют через Al_2O_3. Фильтрат содержит I, выход 0,2 *г*. Тем же р-рителем вымывают IX, выход 0,35 *г*, т. пл. 281—283° (из сп.), [α] *D* + 21° (*c* 1,1); ацетат, т. пл. 290—293° (из сп.-бзл.), [α] *D* + 33° (*c* 1,1). Р-р 2,95 *г* V в 60 *мл* 2-этил-2-метил-1,3-диоксолана, содержащего 45 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, кипятят 7 час, при охлаждении выпадает X, т. пл. 342—345°, [α] *D* + 76° (*c* 1,2). Смесь 1,3 *г* X, 8,5 *мл* безводн. NH_2NH_2 и р-ра 3,2 *г* Na в 50 *мл* CH_3OH нагревают 16 час. при 200°, продукт р-ции растворяют в 400 *мл* ацетона, содержащего 75 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, кипятят 14 час., выливают в воду, продукт растворяют в смеси петр. эфир-C_6H_6, фильтрованием через Al_2O_3 выделяют I, выход 30 *мг* и II, выход 80 *мг*; смесью $CHCl_3$ + C_6H_6 (1 : 5) вымывают XI, выход 450 *мг*, т. пл. 301—305° (из сп.), [α] *D* — 20° (*c* 0,7; 20 *см*); ацетат, т. пл. 175—176° (из водн. сп.), [α] *D* — 25° (*c* 1,2). 2 *г* V восстанавливают по Клемменсену (как III) и продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесью петр, эфир-C_6H_6 (3 : 1) вымывают XIII, выход 0,2 *г*, т. пл. 287—290° (из сп.-C_6H_6); [α] *D* — 34° (*c* 1,6), а вымыванием смесью петр. эф.-C_6H_6 (2 : 1) выделяют XII, т. пл. 302—305° (из сп.-C_6H_6), [α] *D* + 103° (*c* 1,6). 1,64 *г* V восстанавливают по Кижнеру (как VIII), продукт растворяют в смеси петр. эф.-C_6H_6 (2 : 1) и фильтруют через Al_2O_3. Фильтрат содержит I, выход 0,61 *г*; смесью петр. эф.-C_6H_6 (1 : 1) вымывают фриделанол-*y*, выход 0,67 *г* т. пл. 223—226° (из сп.). [α] *D* + 20° (*c* 1,8) (ацетат. т. пл. 143—145° (из водн. сп.), [α] *D* + 13° (*c* 1,0)), окисление которого с CrO_3 в пиридине приводит к XIII, т. пл. 290—292°. [α] *D* определены в $CHCl_3$ (10 *см*).

Л. Бергельсон

11833. **Тритерпены ряда фриделана. Часть II. Оксикетоны и спирты.** Кортни, Гаскойн, Шумер (Triterpenes of the friedelane series. Part II. Hydroxy-ketones and alcohols. Courtney J. L., Gascoigne R. M., Szumer A. Z.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2119—2124 (англ.)

Из смеси тритерпенов, извлеченной из коры дерева *Siphonodon australe* Benth (см. пред. реф.) выделены оксикетоны *x*(Э)-оксифриделанон-3 (I), *x*(A)-оксифриделанон-3 (II), *y*-оксифриделанон-3 (III) и оксидикетоны *x*(Э)-оксифриделандион-3,*y* (IV) и *y*-оксифриделандион-3, *x*(IVa). Таким образом, все производные фриделана (V), выделенные из *S. australe*, имеют 3-кетогруппу. С целью установления строения выделенных оксикетонов и оксидикетонов фриделанон-*x* (VI) и фриделанон-*y* (VII) были восстановлены Na в $C_5H_{11}OH$ до фриделанола-*x*(Э) (VIII) и фриделанола-*y* (IX). При восстановлении $LiAlH_4$ VI дает аксиальный эпимер VIII (X), в то время как VII образует IX, в котором ориентация OH-группы остается неизвестной. Окисление I и II приводит к фриделандиону-3,*x* (XI), а восстановление II по Хуан — Минлону — к X, чем и доказывается их конфигурация.

При окислении IV и V образуется фриделантрион-3, *x* (XII). Экваториальное положение *x*-OH-группы в IV доказано его восстановлением по Кижнеру до VIII. Сравнением разностей молекулярных вращений показано, что конфигурация V соответствует энантиоморфной форме природных 5α-стероидов. Этим, в частности, объясняется, что производные 3-кетофриделана при восстановлении посредством $NaBH_4$ образуют аксиальные 3β-оксифриделаны, в то время как A/B-*транс*-3-кетостероиды и соответствующие им тритерпены в этих условиях всегда дают экваториальные 3β-оксистероиды. Хроматографич. методом, описанным в предыдущем сообщении, из смеси тритерпенов выделены последовательно: II, выход 2,3 *г*, т. пл. 272—275° (из бзл.), [α] *D* — 15° (*c* 2,2), ацетат, т. пл. 265—270° (из сп.), [α] *D* —12° (*c* 2,9), семикарбазон, т. пл. 322—327° (разл., из сп.-бзл.); I, выход 3,8 *г*, т. пл. 264—268° (из сп.), [α] *D* — 32° (*c* 2,6), ацетат, т. пл. 236—238° (из сп.), [α] *D* — 40° (*c* 2,2), семикарбазон, т. пл. 259—262° (разл., из водн. сп.); IV, выход 7 *г*, т. пл. 289—292° (из бзл.), [α] *D* — 72° (*c* 2,0), ацетат, т. пл., 276—278° (из сп.), [α] *D* — 69° (*c* 1,2), моносемикарбазон, т. пл. 282° (разл., из сп.). При экстракции тритерпенов (см. часть I) петр. эфиром и вторичной хроматографии фракции с [α] *D* + 94° выделен IVa, т. пл. 304—310° (разл., из сп.), [α] *D* + 109° (*c* 2,4), ацетат, т. пл. 205—207° (из CH_3OH), семикарбазон, т. пл. 270° (разл., из водн. спирта). Из другой порции смеси тритерпенов получено небольшое кол-во III (вымывается при хроматографировании на Al_2O_3 после I), т. пл. 305—308°, [α] *D* — 20° (*c* 0,5, 20 *см*), идентичен с препаратом, полученным восстановлением XII (см. часть 1). Окислением CrO_3 в пиридине из I и II получены XI, т. пл. 250—252°, [α] *D* + 116° (*c* 2,5), а IV и IVa дают в тех же условиях XII, т. пл. 300—303°, [α] *D* + 70° (*c* 1,2). К кипящему р-ру 0,5 *г* VI в 25 *мл* $C_5H_{11}OH$ добавляют 2 *г* Na, по окончании р-ции спирт отгоняют с паром и продукт хроматографируют (в петр. эф.-C_6H_6; 3 : 1) на Al_2O_3. Бензолом вымывают VIII, выход 0,4 *г*, т. пл. 261—264° (из циклогексана), [α] *D* + 12° (*c* 0 8, 20 *см*), ацетат, т. пл. 239—242° (из сп.-хлф.), [α] *D* + 5° (*c* 1,1). В тех же условиях 1 *г* VII дает IX, выход 0,75 *г*, т. пл. 224—226°, [α] *D* + 23° (*c* 1,4). 0,7 *г* VI восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире-C_6H_6 (кипячение 8 час.) до X, т. пл. 276—279° (из сп.-бзл.), [α] *D* + 26° (*c* 1,4), ацетат, т. пл. 258—261° (из сп.-бзл.), [α] *D* + 24° (*c* 0,6; 20 *см.*). Аналогично VII превращают в IX. Р-р 2,15 *г* II, 1,4 *г* KOH и 4 *мл* 100%-ного гидразингидрата в 20 *мл* диэтиленгликоля кипятят 1,5 часа, гидразингидрат удаляют в вакууме, смесь нагревают 4 часа при 200° и продукт р-ции хроматографируют (в петр. эф.-C_6H_6; 3 : 1) на Al_2O_3. Вымыванием той же смесью р-рителей выделяют X, выход 1,7 *г*. Смесь 2 *г* IV, 13 *мл* безводн. NH_2NH_2 и р-ра 4,9 *г* Na в 70 *мл* CH_3OH нагревают 16 час. при 200°, продукт р-ции хроматографируют (в петр. эф.-C_6H_6; 3 : 1) на Al_2O_3 и бензолом вымывают VIII, выход 1,7 *г*. Р-р 7 *г* фриделина (XIII) в 250 *мл* пиридина добавляют к р-ру 2,1 *г* $NaBH_4$ в 150 *мл* CH_3OH, содержащего 1 *мл* 1 н. NaOH. Смесь выдерживают 2 дня при 20° и продукт р-ции хроматографируют (в бзл.) на Al_2O_3. Бензолом вымывают неизмененный XIII, выход 3,15 *г*, эпифриделинол, выход 2,64 *г*, т. пл. 280—282° (из бзл.), [α] *D* + 21° (*c* 0,7; 20 *см*), ацетат *D*, т. пл. 290—293° (из сп.), [α] *D* + 36° (*c* 1,1), и фриделинол, выход 0,94 *г*, идентичный с препаратом, полученным восстановлением XIII посредством Na в $C_5H_{11}OH$, т. пл. 303—306°, [α] *D* + 16° (*c* 0,4; 20 *см*), ацетат, т. пл. 316—318°, [α] *D* — 21° (*c* 1,1). В тех же условиях 5 *г* фриделандиона-3, *y* дают 3β-оксифриделандион-*y*, выход 2,2 *г*, т. пл. 319—322° (из сп.), [α] *D*—32° (*c* 1,1), ацетат, т. пл. 329—333° (из сп.-бзл.), [α] *D*—20° (*c* 1,1), а XII превращается в 3β-оксифриделандион-*x*, *y*, т. пл. 314—318° (из сп.), [α] *D* + 107° (*c* 1,1), ацетат, т. пл. 321—325° (из сп.), [α] *D* + 113° (*c* 1,1).

Л. Бергельсон

11834. Проблемы циклизации и наращивания циклов в синтезе стероидов. Матье (Problèmes de cyclisation et d'annellation en synthèse stéroide Mathieu Jean), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 7, 1062—1075 (франц.)

Обзор работ по синтезу стероидов с использованием р-ций циклизации и наращивания циклов. Библ. 85 назв. М. Бурмистрова

11835. Стероиды. Сообщение 9. Синтез L-(—)-β-метоксиадипиновой кислоты из L-(—)-яблочной кислоты. Бреннейзен, Тамм, Рейхштейн (Synthese der L-(—)-β-Methoxyadipinsäure aus L-(—)-Äpfelsäure. Steroide 9. Mitteilung. Brenneisen K., Tamm Ch., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 5, 1233—1241 (нем.).

С целью подтверждения абс. конфигурации стероидов осуществлен синтез L-(—)-β-метоксиадипиновой к-ты (L-I) из L-(—)-яблочной к-ты (L-II). Для выяснения условий получения I проведен синтез соответствующих рацематов из метоксиянтарной к-ты (III). Восстановление метилового эфира III посредством $LiAlH_4$ приводит к 2-метоксибутандиолу-1,4 (IV), дитозилат которого (V) через 2-метокси-1,4-дийодбутан (VI) переводят в смесь нитрила 5-йод-4-метоксивалериановой к-ты (VII) (преобладает) и нитрила 3-метоксиадипиновой к-ты (VIII). При кипячении с щелочью VIII отщепляет CH_3OH, однако при обработке H_2O_2 и Na_2CO_3 в водн. ацетоне VIII удается превратить в диамид DL-I (IX), полученный также из DL-I через *бис*-хлорангидрид. VII дает при обработке H_2O_2 и Na_2CO_3 в водн. ацетоне амид 5-йод-4-метоксивалериановой к-ты (X), который легко отделяется от IX, экстракцией водно-щел. р-ра. Повторение указанных р-ций с L-II приводит к D-X, который при обработке N_2O_4 в лед. CH_3COOH дает оптически чистую L-I, идентичную с препаратом, полученным ранее деградацией метилового эфира кальциферола (Bergström S. и др., Helv. chim. acta, 1949 32, 1617). Идентичность указанных препаратов подтверждает правильность принятых в настоящее время конфигураций стероидов и опровергает прежнее предположение (Lardon A., Reichstein T., Helv. chim. acta, 1949, 32, 2003) о том, что истинные конфигурации являются зеркальными отображениями принятых. При обработке VI избытком Na-или Mg-малонового эфира с целью получения γ-метоксипробковой к-ты образуется диэтиловый эфир 3-метоксициклопентан-1,1-дикарбоновой к-ты (XI), который при омылении и декарбоксилировании дает 3-метоксициклопентанкарбоновую к-ту (XII) (вероятно, смесь стереоизомеров). 78 *г* диметилового эфира III восстанавливают $LiAlH_4$ и ацетилированием продукта р-ции получают диацетат IV, т. кип. 63—78°/0,02 *мм*, омыление которого приводит к IV, т. кип. 76—86°/0,2 *мм*. Аналогично из 39,3 *г* L-II синтезируют 27,7 *г* ацетата L-IV, т. кип. 71—84°/0,02 *мм*, $[\alpha]^{26} D$ — 17,1 ± 0,8° (*c* 2,99), образующего при омылении L-IV, выход 14,6 *г*, т. кип. 90—95°/0,04 *мм*, $[\alpha]^{25} D$ — 23,5 ± 0,5° (*c* 3,35). Тозилирование 22,4 *г* IV приводит к V, выход 47 *г*, т. пл. 74—76° (из эф.-пентана). В тех же условиях 14,6 *г* L-IV превращают в L-V, выход 40,4 *г*, т. пл. 38—41°, $[\alpha]^{25} D$ — 15,4 ± 0,8° (*c* 2,23). 46,3 *г* V и 71,5 *г* NaJ в 450 *мл* ацетона кипятят 6 час., фильтруют, из фильтрата выделяют 36,6 *г* неочищ. VI в виде масла, (*d* 2,125). Аналогично 21 *г* L-V дают L-VI, выход 16,47 *г* (неочищ.), т. кип. 30—40°/0,1 *мм*, $[\alpha]^{26} D$ — 26,9 ± 0,6° (*c* 3,7). 7 *г* VI обрабатывают 2,42 *г* NaCN в 4,8 *мл* воды и 13 *мл* спирта, разгонкой продукта р-ции вы-

деляют неочищ. VII, выход 0,8 *г* (*d* 1,63), и неочищ. VIII, выход 0,41 *г* (содержит еще немного VII) (*d* 1,452). К р-ру 12 *г* NaCN в 400 *мл* CH_3OH добавляют 31,9 *г* неочищ. L-VI, смесь кипятят 7 час. Разгонкой части продукта, растворимой в $CHCl_3$, получают почти чистый D-VII, выход 12,64 *г* (*d* 1,642), $[\alpha]^{24} D - 30,7 \pm 0,5°$ (*c* 4,4), и фракцию, содержащую главным образом L-VIII, выход 1,76 *г* (*d* 1,162), $[\alpha]^{24} D - 47,0 \pm 0,6°$ (*c* 3,4). К р-ру 201 *мг* неочищ. VII (*d* 1,63) в 2 *мл* ацетона добавляют смесь 0,5 *мл* 30%-ной H_2O_2, 0,6 *мл* 2 н. р-ра соды и 2 *мл* воды, выдерживают 15 час. при 0°, удаляют ацетон в вакууме при 20° и $CHCl_3$ из водн. фазы извлекают X, выход 104 *мг*, т. пл. 75—76° (из ацетона-эф.-петр. эф.). Аналогично (выдерживают 18 час. при 0°) 0,5 *г* D-VII переводят в D-X, выход 375 *мг*, т. пл. 101—103° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{24} D - 16,2 \pm 0,6°$ (*c* 3,5 в CH_3OH), $[\alpha]^{24} D - 17,3 \pm 1°$ (*c* 1,84). 5 *г* DL-I и 10 *мл* $SOCl_2$ кипятят 45 мин., избыток $SOCl_2$ удаляют в вакууме, остаток растворяют в 50 *мл* абс. эфира и добавляют при — 80° к р-ру 3 *г* жидкого NH_3 в 50 *мл* абс. эфира, упаривают, остаток кипятят с ацетоном (2 × 300 *мл*) фильтруют, при упаривании фильтрата до 50 *мл* выпадает IX, выход 3,13 *г* (очищен фильтрованием через Al_2O_3), т. пл. 119—122° (из CH_3OH-ацетона-эф.). К р-ру 0,8 *г* неочищ. VIII (*d* 1,162) в 10 *мл* ацетона добавляют смесь 2,4 *мл* 2 н. р-ра соды, 2 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 11,3 *мл* воды, выдерживают 20 час. при 0°, удаляют ацетон в вакууме, водн. фазу экстрагируют $CHCl_3$, при упаривании экстракта кристаллизуется D-X, выход 172 *мг* (неочищ.). Водно-щел. р-р нейтрализуют разб. H_2SO_4, упаривают в вакууме до 10 *мл*, насыщают Na_2SO_4 и экстрагируют смесью $CHCl_3$-спирт (3 : 2) (8 × 25 *мл*), при упаривании экстракта получают диамид L-I, выход 150 *мг*, т. пл. 129—133° (из CH_3OH-ацетона-эф.), $[\alpha]^{24} D - 1,43 \pm 0,7°$ (*c* 2,862; в воде). Аналогично, 172 *мг* неочищ. VIII переводят в X, выход 81 *мг* и IX, выход 24 *мг*. К р-ру 200 *мг* IX в 3 *мл* лед. CH_3COOH добавляют при —10° 2 *мл* N_2O_4, смесь выдерживают 16 час. при —10° и 1 час при 20°, нагревают до 70° и упаривают в вакууме при 70°. Получают DL-I, выход 135 *мг*, т. пл. 85—87° (из эф.-пентана). Аналогично 98 *мг* диамида L-I превращают в L-I, выход 51 *мг*, т. пл. 74—76° (из эф.-пентана). $[\alpha]^{25} D - 15,9 \pm 1°$ (*c* 2,07; в хлф), $[\alpha]^{25} D - 10,3 \pm 1°$ (*c* 2,05; в CH_3OH). К спирт. р-ру Na-малонового эфира (из 1,08 *г* Na и 86 *г* $CH_2(COOC_2H_5)$ (XIII) добавляют при 80° р-р 8 *г* неочищ. VI в 16 *г* XIII и нагревают смесь 24 часа при 100°, добавляют р-р 0,1 *г* Na в 5 *мл* абс. спирта, нагревают еще 2 дня, удаляют спирт в вакууме и после обработки получают XI, выход 5,04 *г*, т. кип. 78—80°/0,05 *мм*. 5.04 *г* XI и р-р 8,4 *г* KOH в 168 *мл* CH_3OH кипятят 4 часа, продукт р-ции нагревают медленно при 90—150° до прекращения выделения CO_2. Перегонкой выделяют XII, выход 2,14 *г*, т. кип. 140—142°/13 *мм*; анилид, т. пл. 94—104° (из ацетона-эф.). [α] *D* определены в ацетоне, исключения оговорены. Сообщение 8 см. РЖХим, 1955, 55201.

Л. Бергельсон

11836. К вопросу о номенклатуре оптических антиподов в ряду стероидов. Оро, Жак, Матьё, Пти (A proposde la nomenclature des antipodes optiques dans les composés stéroides. Horeau Alain, Jacques Jean, Mathieu Jean-Paul, Petit André), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1304—1306 (франц.)

Предложено избрать в качестве «ориентира» при обозначении пространственного расположения заместителей ориентацию 10-CH_3-группы в холестерине. Все заместители, ориентация которых совпадает с ориентацией этой CH_3-группы, получают обозначение «β», остальные заместители — обозначение «α». Так, напр., люмистерин получает название 3β-окси-10α-холестадиен-5,7. За соединениями, конфигурацию которых удается связать с (+)-холестаном, сохраняются принятые в настоящее время названия; в-ва, связанные с (—)-холестаном, получают приставку «энантио». Так, напр., *d*-изоэквиленин является производным 14β-эстрана или 13α-энантио-эстрана, а *l*-изоэквиленин — производным 13α-эстрана или 14β-энантио-эстрана. Рацемич. стероиды получают приставку «рац».

Л. Бергельсон

11837. Стероиды. Часть VII. Некоторые наблюдения над конденсацией этилцианоацетата с этиловым эфиром 2-(1-метилциклопентанон-2)-пропионовой кислоты по Копу-Кнёвенагелю и стереохимия продуктов восстановления. Чаудхури, Мукхарджи (Steroid compounds. Part VII. Some observations on the Cope — Knoevenagel condensation of ethyl cyanoacetate with ethyl 2-methyl-2 β-carbethoxyethylcyclopentanone and the stereochemistry of the reduction product. Chaudhuri N. K., Mukharji P. C.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 3, 155—159 (англ.)

Цис-конфигурация полученного ранее (см. часть I, J. Indian Chem. Soc., 1947, 24, 91) диэтилового эфира 3-метил-2,3-триметилен-1-цианопентан-1,5-дикарбоновой к-ты (I) доказана теперь омылением в 3-метил-2,3-триметиленпентан-1,5-дикарбоновую к-ту (II) и циклизацией диэтилового эфира II (III) в *цис*-гидриндано**н** (IV). Таким образом, I не имеет ценности в синтезе стероидов. Для побочного продукта, образующегося при конденсации этилцианоацетата (V) с этиловым эфиром 2-(1-метилциклопентанон-2)-пропионовой к-ты (VI), доказано строение 4-аза-5-кето-8-метил-$\Delta^{3(9)}$ гидриндена (VII). Кипячение 29,7 *г* VI и 34 *г* V с CH_3COOH и CH_3COONH_4 в C_6H_6 (12 час.) привело к 23 *г* диэтилового эфира 3-метил-2,3-триметилен-1-цианопентен-1,5-дикарбоновой к-ты (VIII), т. кип. 165—167° при 1 *мм* и 2,5 *г* VII, т. пл. 121—122° (из петр. эф.), т. кип. 130—150° при 1 *мм*. Восстановление VIII в I амальгамой Al проводилось по известному способу (см. ссылку выше). 7,5 *г* I омылялись HCl-к-той (45 час., 100°) в 4,5 *г* II, т. пл. 152—153° (из водн. CH_3COOH). Этерификация II, кипячение 4 *г* III (т. кип. 133—136° при 1 *мм*) с Na в безводн. C_6H_6 (N_2) и омыление HCl-к-той (15 час., 100°) привели к 1,2 *г* IV, т. кип. 100° при 6 *мм*; семикарбазон, т. пл. 190—191° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 125—126° (из сп.). Нагреванием 7,5 *г* VI с CH_3COOH и CH_3COONH_4 в C_6H_6 (30 час.) было получено 1 *г* VII, т. пл. 121—122° (из петр. эф.-C_6H_6). Обработка 10 *г* 2-метил-2-цианоциклопентанона 80%-ной H_2SO_4 (45°, 20°, 17—18 час.) также привела к VII, т. кип 135—140° при 1 *мм*, т. пл. 121—122°. Наконец, из 5 *г* VII при омылении HCl-к-той (10 час.) и последующей этерификации был получен VI, семикарбазон, т. пл. 80—81°. Строение VII подтверждается спектрами. Часть VI см., РЖХим, 1957, 8182.

А. Камерницкий

11838. Стероиды. Часть VIII. О стереохимии михаэлевского присоединения к этиловому эфиру 1-метил-Δ^2-циклогексенон-3-карбоновой-1-кислоты. Мукхарджи (Steroid compounds. Part VIII. On the stereochemistry of Michael addition to 4-methyl-4-carbethoxy-Δ^2-cyclohexenone. Mukharji P. C.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 3, 167—170 (англ.)

Стереохимия присоединения по активированной двойной связи была изучена на примере взаимодействия этилового эфира 1-метил-Δ^2-циклогексенон-4-карбоновой-1 к-ты (I) с диэтиловым эфиром малоновой к-ты (II). Полученный эфир кетотрикарбоновой к-ты после декарбоксилирования и восстановления кетогруппы дал *цис*-1-метил-1,2-тетраметиленглутаровую к-ту (III). Этиловый эфир 1-метилциклогексанон-4-карбоновой-1

к-ты (IV) был получен методом Рубина и Вышинского (Rubin, Wishinsky, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 338) и этерификацией C_2H_5OH и H_2SO_4 и имел т. кип. 80—85° при 0,5 *мм*. Бромированием 36,6 *г* IV в $CHCl_3$ (0°) было получено 32 *г* этилового эфира 1-метил-3-бромоциклогексанон-4-карбоновой-1 к-ты (V), т. кип. 113—115° при 0,5 *мм* (неочищ.). Прямое отщепление HBr протекало негладко и 32 *г* V при обработке этиленгликолем (8,4 *г*) и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в абс. C_6H_6 (80°, 5 час.) с удалением воды дали 26 *г* 4-этиленкеталя V (VI), т. кип. 100—105° при 0,3 *мм*.

CH_3, COOR', CH_2COOR', R

III R = H_2; R' = H

VII R = O; R' = CH_3

Дегидробромирование 25 *г* VI проводилось кипячением с *трет*-C_4H_9ONa в *трет*-C_4H_9OH (40 час., N_2) и нагревании продукта в ацетоне с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (3 часа). При этом было получено 10 *г* I, т. кип. 80—85° при 0,3 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон — масло. Конденсация 9,5 *г* I с 10 *г* II в присутствии C_2H_5ONa (из 0,025 *г* Na) в абс. C_2H_5OH (0°, 20°, 12 час.), омыление продукта 20%-ной HCl (20 час.) и этерификация CH_3OH и H_2SO_4 (10 час.) привели к диметиловому эфиру кетодикарбоновой к-ты (VII), т. кип. 128—130° при 0,5 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 154° (из сп.). При обработке 1 *г* VII в триметиленгликоле $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и KOH (2 часа, 205°, 4 часа) была получена III, т. пл. 163—164° (из водн. CH_3COOH). А. Камерницкий

11839. Исследование β-ситостерина. Халецкий А. М., Ли Чжэнь-су, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 1201—1204

Показано, что выделенный ранее при щел. гидролизе сосновой древесины (РЖХим, 1955,15341) β-ситостерин (I) очень лабилен и изменяется при нагревании (снижается т-ра плавления) и при УФ-облучении. I образует дигитонид (II); при ацетилировании I получен 3-ацетат I (III), а при бромировании III пиридинтетрабромидом (IV) в дихлорэтане - 3-ацетат 5,6-дибром-β-ситостерина (V). При ацетилировании дигидро-β-ситостерина (VI), содержащегося в качестве примеси к I, выделен 3-ацетат VI. При облучении ультрафиолетом I обнаруживает фиолетово-синюю или синюю флуоресценцию. Приведены данные снижения т-р плавления I, предварительно облученного кварцевой лампой. К р-ру 0,04 *г* I в 6 *мл* спирта приливают р-р 0,15 *г* дигитонина в 15 *мл* 90%-ного спирта, осадок отфильтровывают, высушивают до постоянного веса при 110° и получают II. К смеси 14 *г* I с т. пл. 138—139°, 250 *мл* $CHCl_3$ и 62,5 *г* $(CH_3CO)_2O$ добавляют при охлаждении 62,5 *мл* H_2SO_4 конц. и затем 10 *мл* воды. Через 2 часа отделяют $CHCl_3$ слой и вновь обрабатывают его $(CH_3CO)_2O$ и конц. H_2SO_4. Промывают водой, эмульсию встряхивают с NaCl, отгоняют $CHCl_3$, фильтрат смешивают с 20 *мл* 10%-ного спирт. KOH, спирт отгоняют, добавляют воду, экстрагируют эфиром и выделяют VI, выход 0,6 *г* т. пл. 139,5—140,5° (из 75 *мл* спирта, в присутствии угля), αD + 23° (*c* 1,0; хлф). Смесь 10 *г* I, 5 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 5 *г* дихлорэтана (VII) нагревают 5 час. при 95—98° и получают III, выход 65,5%, т. пл. 120,5—122° (из сп.). Смесь 107,3 *г* I, 54 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 50 *мл* VII нагревают 5 час. при 95—98°, приливают 200 *мл* VII и при охлаждении от —14 до —15° прибавляют IV из 46 *г* брома и 10,4 *г* пиридина. VII отгоняют при 45° и 30 *мм*, остаток извлекают 450 *мл* CH_3OH и получают 144 *г* в-ва с т. пл. 117—124°, которое вторично обрабатывают VII и кристаллизуют из спирта, получают V, т. пл. 119—128°. М. Бурмистрова

11840. О корбистерине. Тамура, Кокума, Мацумото (コルビステリンついて・田村利武, 國馬一芳, 松本太郎), 日本化學雜誌), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 987—990 (япон.)

Из *Corbicula leane* Prime и *Corbicula japonica* Prime выделен ацетат корбистерина, иначе 7-дегидростигмастерина, т. пл. 172—173° (из ацетона, после хроматографирования на Al_2O_3, вымывания эфиром-CH_3OH; 10 : 1), [α] *D* — 84°; сам корбистерин имеет т. пл. 153—154° (из ацетона). [α] *D* — 114°; бензоат, т. пл. 173—175°. Н. Швецов

11841. Исследования в области стеринов. VI. Получение дигидротахистерина. Вестерхоф, Бейсман (Investigations on sterols. VI. The preparation of dihydrotachysterol. Westerhof P., Buisman J. A. Keverling), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 5, 453—462 (англ.)

С целью использования чистого дигидротахистерина (I) в качестве стандарта для сравнения биологич. активности клинических препаратов, содержащих продукты восстановления тахистерина (II) или кальциферола (витамина D_2) (III), изучены методы получения I восстановлением II и III, а также восстановлением смеси в-в (смесь А), получаемой облучением эргостерина (IV). Установлено, что при использовании *трет*-$C_5H_{11}OH$ (V) вместо C_2H_5OH при восстановлении Na содержание I в продуктах восстановления II и III повышается соответственно с 16% до 27% и с 7% до 20%. Наибольший выход I (~40%) получен при восстановлении II щел. металлами в жидком NH_3 или во вторичных аминах. Улучшена методика получения II (выход 45—55%) УФ-облучением IV. Приведены УФ-спектры II и смеси А и рассмотрена возможность оценки содержания I в получаемых продуктах по коэфф. поглощения при 251 *мμ*. Р-р 8 *г* IV в 4 *л* спирта облучают непрерывно в течение 18,5 часа при 15—20°, упаривают в вакууме до объема 75 *мл*, оставляют на ~12 час. при —5°, отфильтровывают IV, выход 1,7 *г*, фильтрат разбавляют до объема 250 *мл* спирта, нагревают, добавляют горячий р-р 6 *г* дигитонина в 165 *мл* 85%-ного спирта, отфильтровывают выпавший при охлаждении дигитонид IV, выход 4 *г*, фильтрат разбавляют водой и извлекают эфиром; эфир. р-р упаривают в вакууме; остаток (5,3 *г*) обрабатывают 6 *г* 3,5-динитро-4-метилбензоилхлорида (VI) в 130 *мл* C_6H_6 и 20 *мл* C_5H_5N; полученную смесь эфиров кристаллизуют из 25 *мл* ацетона при —5° и получают 3,5-динитро-4-метилбензоат (ДНМБ) II (VII), выход 45%, т. пл. 155—156°. При отделении IV от II в виде слаборастворимого ДНМБ без предварительного осаждения IV дигитонином выход II составляет 55%. Облучение IV и все операции разделения проводят в атмосфере N_2. При облучении IV (18 час.) при 45° отмечено образование супрастерина-2 (VIII), выделенного в виде ДНМБ, т. пл. 170—172°; VIII, т. пл. 112—114°. К р-ру 6 *г* VII в 100 *мл* C_6H_6 прибавляют 4,5 *г* KOH в 100 *мл* CH_3OH, нагревают в атмосфере N_2 10 мин. при 45° и получают II, выход 100%. II очень чувствителен к действию света и O_2. II (из 6,5 *г* VII) в 100 *мл* ксилола прибавляют к нагретой до 150° в атмосфере N_2 суспензии 10 *г* Na в 100 *мл* ксилола, при интенсивном размешивании добавляют за 15 мин. смесь 60 *мл* V и 40 *мл* ксилола, затем за 15 мин. еще 120 *мл* V, перемешивают 75 мин., охлаждают, разрушают избыток Na 90%-ным спиртом и ксилол отгоняют с паром; выделенное из остатка извлечением эфиром в-во обрабатывают избытком VI в смеси C_6H_6 и C_5H_5N и обычным путем выделяют ДНМБ дигидровитамина D_2-I (IX), выход 1,9 *г*; фильтрат упаривают в вакууме, остаток гидролизуют действием KOH в смеси C_6H_6 и CH_3OH, полученный смолистый продукт (выход 2,7 *г*) растворяют в петр. эфире, хроматографируют на 35 *г* Al_2O_3 (активность III) и вымывают 2 *л* петр. эфира; получен-

CH_3, OH, CH_3, C_9H_{17}

I $\Delta^{5(6); 7(8)}$

II $\Delta^{10(1); 6(7); 8(9)}$

ное в-во (выход 1,3 *г*) растворяют в 8 *мл* C_5H_5N, добавляют 2,7 *мл* $(CH_3CO)_2O$, смесь на следующий день выливают в насыщ. р-р $NaHCO_3$ (40°) и после обычной обработки и кристаллизации из 1 *мл* петр. эфира при низкой т-ре получают ацетат I (X), выход 385 *мг*, т. пл. 106—108° (из CH_3OH). К р-ру 0,5 *г* Li в смеси 250 *мл* жидкого NH_3 и 100 *мл* абс. эфира, при —50° добавляют р-р II (из 6 *г* VII) в 100 *мл* абс эфира, размешивают 5 мин., избыток Li удаляют добавлением 1—2 *г* NH_4Cl, осторожно разбавляют водой и извлечением эфиром выделяют 4,0 *г* бесцветной смолы. Хроматографией на бумаге показано отсутствие в продукте IX и дигидровитамина D_2-II (XI). Содержание I в продукте составляет по ИК-спектру 39% и по УФ-спектру 38%. 7 *г* смолы растворяют в 100 *мл* петр. эфира, хроматографируют на 91 *г* Al_2O_3 и петр. эфиром (1 *л*) вымывают 1,92 *г* I. Неочищ. I ацетилируют, как описано выше, и получают X, выход 18%, т. пл. 109—110°. X (1,55 *г*) гидролизуют действием 2 *г* KOH в смеси 100 *мл* эфира и 100 *мл* CH_3OH (~20°, 12 час.) и получают I, выход 1,24 *г*, т. пл. 131—133° (из разб. CH_3OH). При восстановлении III и смеси A в жидком NH_3 получают продукты, содержащие соответственно 20—25% и 31% I. Р-р 700 *мг* II и 970 *мг* свежеперегнанного $C_6H_5NHCH_3$ в 7 *мл* абс. эфира прибавляют к суспензии 300 *мг* Na в 15 *мл* эфира, перемешивают 4 часа при ~20° в атмосфере N_2, избыток Na удаляют декантацией и разбавлением спиртом, эфир. р-р промывают 2 н. H_2SO_4, $NaHCO_3$ и водой, упаривают и получают бесцветную смолу, содержащую согласно ИК-спектру 37% I. Хроматографически показано отсутствие в продукте IX и XI. 0,25 *г* Na прибавляют к р-ру 1 *г* II в 25 *мл* свежеперегнанного $(C_2H_5)_2NH$ и 25 *мл* абс. эфира, добавляют две капли C_6H_5Cl и перемешивают 48 час. при ~20° в атмосфере N_2; полученный продукт содержит I и не содержит IX и XI. Сообщение V, см. Recueil trav. chim., 1952, **71**, 925. В. Коптюг

11842. Исследование желчных кислот. Сообщение III. Реакции оксигрупп гиодезоксихолевой кислоты. Корбеллини, Натанзон, Гурджан (Ricerche sugli acidi biliari. Nota III. Le reazioni dei gruppi ossidrilici dell'acido yodesossicolico. Corbellini Arnaldo, Nathansohn Giangiacomo, Gurdjian Vahan), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 1—3, 35—45 (итал.)

При действии CH_3COOK в CH_3COOH на метиловый эфир 3α, 6α,-диметансульфоксихолевой к-ты (I) или метиловый эфир 3α, 6α-ди-*n*-толуолсульфоксихолевой к-ты (II) проходят ацетолиз, отщепление метансульфоновой и соответственно *n*-толуолсульфоновой к-ты с образованием двойной связи Δ^5 и инверсия у атома углерода 3, в результате получаются метиловый эфир 3-β-ацетокси-Δ^5-холеновой к-ты (III) и в случае I немного метилового эфира холадиеновой к-ты (IV). Строение III подтверждено гидролизом до 3β-окси-Δ^5-холеновой к-ты (V) и каталитич. гидрированием до метилового эфира 3β-ацетоксиаллохолановой к-ты (VI), гидролиз которого приводит к 3β-оксиаллохолановой к-те (VII). 1 моль метилового эфира гиодезоксихолановой к-ты сушат отгонкой с толуолом в вакууме, остаток обрабатывают пиридином и 6 молями CH_3SO_2Cl при —5° и 0°, через 12 час. (0°) выливают на лед и конц. HCl декантируют, остаток перемешивают с 0,1 н. HCl и эфиром извлекают I, выход 60%, т. пл. 121,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{18}D + 5{,}8°$ (хлф.). Аналогично действием *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ получают II, выход 82%, т. пл. 164—165° (из петр. эф.-бзл.), $[\alpha]^{24}D + 7{,}7°$ (хлф.). 1 *г* I кипятят 5 час. с р-ром 4 *г* CH_3COOK в 40 *мл* лед. CH_3COOH, удаляют р-ритель в вакууме, добавляют 70 *мл* воды, извлекают эфиром, выделяют 0,2 *г* III, т. пл. 155—156° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{18}D$ —41° (хлф.). Аналогично из II получают III с выходом 63%. При хроматографировании неочищ. продукта р-ции I с CH_3COOK на Al_2O_3 (р-ритель C_6H_6-петр. эф.; 1 : 3) выделяют IV, т. пл. 94—95° (из CH_3OH). 1 *г* III в 25 *мл* 80%-ного CH_3OH кипятят 1,5 часа с 2,6 *г* K_2CO_3, удаляют р-ритель, подкисляют разб. H_2SO_4, выделяют V, выход 57%, т. пл. 235—237,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —39,6° (диоксан). 0,3 *г* III гидрируют в 40 *мл* CH_3COOH над 75 *мг* PtO_2, получают 0,22 *г* VI, т. пл. 151° (из CH_3OH). При гидролизе VI, аналогично III, образуется VII. Сообщение II см. РЖХим. 1956, 61633. Л. Яновская

11843. Исследование желчи жаб. VIII. О продуктах восстановления различных желчных кислот и стерожелчных кислот посредством этилата натрия. Мацумото (Untersuchung der Krötengalle. VIII. Über die reduktionsprodukte von verschiedenen Gallensäuren und Sterogallensäuren mittelst Natriumäthylat. Matumoto Kenzi), J. Biochem., 1955, **42**, № 2, 207—215 (нем.)

Выделенные ранее из желчи жаб триоксибуфостерохоленовая (I) и триоксиизостерохоленовая (II) к-ты (Shimizu T. и др., Z. physiol. Chem., 1934, **227**, 74; 1936, **239**, 67), строение которых еще не установлено, восстановлены в виде их эфиров Na в спирте соответственно в буфостентетраол (III) и изобуфостентетраол (IV), дающие при гидрировании буфостантетраол (V) и изобуфостантетраол (VI). При окислении CrO_3 V, VI и норбуфостантетраол (VII), выделенный также из желчи жаб, превращаются в соответствующие трикетокислоты (VIII), (IX) и (X). Аналогичным образом восстановлены холевая (XI), дезоксихолевая (XII), гиодезоксихолевая (XIII), урсодезоксихолевая (XIV), хенодезоксихолевая (XV) и литохолевая (XVI) к-ты соответственно в холантетраол-3, 7, 12, 24 (XVII), холантриол-3, 12, 24 (XVIII), холантриол-3,6,24 (XIX), холантриол-3α, 7β, 24 (XX), холантриол-3α, 7α, 24 (XXI) и холандиол-3,24 (XXIa). Автором предложена простая номенклатура стерожелчных к-т и родственных им соединений, согласно которой эти в-ва рассматриваются как производные стерохолана $C_{26}H_{50}$. Ацетилирование метилового эфира I (XXII), т. пл. 172°, $[\alpha]D$ —31,33° (сп.), привело к триацетату (XXIII), т. пл. 82—85° (из водн. CH_3OH). Гидрированием XXII над Pt в лед. CH_3COOH синтезирован метиловый эфир триоксибуфостерохолановой к-ты (XXIV), т. пл. 169—170° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ +26,69° (CH_3OH). Аналогично XXIII дал триацетат XXIV, т. пл. 132° (из водн. CH_3OH). Этиловый эфир I (XXV), т. пл. 153° (из CH_3OH). Метиловый эфир II (XXVI), т. пл. 220°, $[\alpha]D$ +55,47° (сп.). Триацетат XXVI т. пл. 104° (из водн. CH_3OH). Этиловый эфир II (XXVII) т. пл. 173° (из водн. CH_3OH). Гидрирование XXVI привело к метиловому эфиру триоксиизостерохолановой к-ты (XXVIII), т. пл. 162° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ +33,78° (CH_3OH). Триацетат XXVIII, т. пл. 102° (из водн. CH_3OH). Восстановлением XXV Na в спирте получен III, т. пл. 216° (из этилацетата). Таким же образом XXVII превращен в IV, т. пл. 220° (из этилацетата); этиловый эфир XI в XVII, т. пл. 225° (из водн. сп.); этиловый эфир XII в XVIII, т. пл. 185° (из абс. сп.), из маточного р-ра выделен дигидрат XVII с т. пл. 105° (из водн. сп.); этиловый эфир XIII в XIX, т. пл. 168—169° (из этилацетата); этиловый эфир XIV в XX, т. пл. 113°; этиловый эфир XV в маслообразный XXI; этиловый эфир XVI, т. пл. 97°, в XXa, т. пл. 177° (из этилацетата). Гидрирование III над Pt в лед. CH_3COOH привело к V, т. пл. 216° (из водн. сп.). Аналогично IV дал VI, т. пл. 215° (из водн. сп.). Осторожным окислением CrO_3 из III синтезирован VIII, т. пл. 269°; IV превращен в IX, т. пл. 241°; из VII получен X, т. пл. 221—222°. Г. Сегаль

11844. N,N'-диэтил-*n*,*n*-диметоксигидразобензол — азотистый аналог гексэстрола. Номура (N,N'-э

エチル-p,p'-ジメトキシヒドラゾベンゼン窒素を含むヘキセストロール類似體. 野村祐次郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956,77, № 6, 997—998 (япон.)

Из *n*-$CH_3OC_6H_4NHCHO$ методом Кинга и Тонкина (J. Chem. Soc., 1946, 1063) получают *n*-$CH_3OC_6H_4NH$-C_2H_5, т. кип. 97°/0,3 *мм*. Окисляют 10 *г* последнего 3,5 *г* $KMnO_4$ в 100 *г* ацетона, получают 4 *г* N,N'-диэтил-*n*,*n*-диметоксигидразобензола, т. кип. 109—110°/0,2 *мм*.

Н. Швецов

11845. Изучение половых гормонов. I. Об андрогенной активности 17 α-метиландростандиол-5,17-она-3. II. Получение *транс*-дегидроандростерона из холестерина. Фукуда (性ホルモンに關する研究.第 1 報. 17 α-Methyl-3-Keto-5,17-dioxy-androstan の發情効力. Cholesterin から *trans*-Dehydro-androsteron の製法. 福田俊治), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric chem. Soc. Japan., 1954, 28, № 2, 141—143; № 4, 317—320 (япон.; рез. нем.)

Сообщение I. При испытаниях 17 α-метиландростандиол-5,17-она-3 (I) на цыплятах показано, что он при пероральном применении обладает очень сильной андрогенной активностью, превышающей метилтестостерон.

Сообщение II. В связи с исследованием хим. и биологич. свойств I получен *транс*-5,6-дегидроандростерон (II). Показано, что наилучшие выходы получаются, если во время окисления ацетата дибромхолестерина, после обработки CrO_3, вводить H_2SO_4 в реакционную среду по каплям и применять CCl_4 для экстракции продукта. Из реакционной смеси II выделяют в виде семикарбазона ацетата с последующим разложением разб. H_2SO_4.

С. Ананченко

11846. Гидролиз стероидных семикарбазонов посредством концентрированной соляной кислоты. Панкрацио, Корси (Idrolisi di semicarbazoni steroidi con acido cloridrico concentrato. Pancrazio G., Corsi G.), Farmaco Ed. scient., 1956, 11, № 3, 191—196 (итал.; рез англ.)

Конц. HCl (*d* 1,19) гладко гидролизует до соответствующих кетонов семикарбазоны (СК) следующих насыщ. кетостероидов (даны кетостероид, соотношение HCl : СК; т-ра гидролиза °С; время в мин.): 5α-андростанол-3β-он-17, 1 : 35; 70; 30; 5α-андростанол-17β-он-3; 1 : 16; 50; 10; 5α-андростандион-3,17 (3-моно-СК, т. разл. 264°); 1 : 26; 90; 60. Однако СК ацетата 5α-андростанол-3β-она-17 дает при гидролизе (~20°) измененный продукт с т. пл. >180°. СК Δ^4-ненасыщ. кетостероидов при гидролизе конц. HCl образуют соответствующие кетоны также с высокими выходами (даны кетостероид, соотношение HCl : СК; т-ра гидролиза; °С, время в мин.): тестостерон 1 : 8; ~20, 30; пропионат тестостерона (СК т. разл. 214°); 1 : 35; 50; 50, (омыление пропионильной группы); Δ^4-андростендион-3,17(3-моно-СК); 1 : 8 50; 30; Δ^4-андростендион-3,17(17-моно-СК); 1 : 6; 50; 30; Δ^4-андростендион-3,17(*бис*-СК); 1 : 9; 50; 35; прогестерон(20-моно-СК); 1 : 15; ~20; 30; прогестерон (3,20-*бис*-СК); 1 : 13; ~20; 30. СК 17α-метилтестостерона, т. разл. 212°, при гидролизе HCl дает измененные продукты. Гидролиз СК Δ^5-ненасыщ кетостероидов (дегидроэпиандростерон, Δ^5-прегненол-3β-он-20 и ацетаты) посредством насыщ. HCl приводит к образованию хлорсодержащих продуктов, из смеси которых не удается выделить определенных в-в. СК пропионата 5α-андростанол-17β-она-3, т. разл. 242°, и СК бензоата тестостерона, т. разл. 119°, не растворяются в конц. HCl.

Л. Яновская

11847. Дегидрирование Δ^4-3-кетостероидов в 1,4-диен-3-кетоны бактериями группы *Subtilis*. **Линднер, Юнк, Кель, Неземан, Шмидт-Томе** (Dehydrierung von Δ^4-3-Ketosteroiden zu 1,4-Dien-3-ketonen durch Bakterien der *Subtilis*-Gruppe. Lindner F., Junk R., Kehl H., Nesemann G., Schmidt-Thomé J.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 2, 39 (нем.)

Дегидрирование Δ^4-3-кетостероидов в $\Delta^{1,4}$-3-кетостероиды может быть произведено при помощи смеси культур *Rhizopus nigricans* и *B. subtilis* с выходом до 80%. Таким образом были получены Δ^1-дегидропроизводные соединения S. Рейхштейна, кортизона к гидрокортизона. Дегидрирование производилось путем добавления к штамму *R. nigricans* (pH 7) культуры *B. subtilis* и 1 *г* кортизона в ацетоне. После многодневной выдержки при 35° были выделены Δ^1-дегидрокортизон, т. пл. 232—233° (из CH_2Cl_2), $[\alpha]^{20}D + 166°$ (диоксан), и продукт неизвестного строения с т. пл. 188—190°.

А. Камерницкий

11848. Стероиды. LXXIII. Прямое окисление формиатов стероидов по методу Оппенауэра. Новый синтез 17α-оксипрогестерона. Рингольд, Лёкен, Розенкранц, Зондхеймер. LXXIV. Синтез Δ^4-прегнендиол-17α, 21-диона-3,20 (вещества S Рейхштейна) и $\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-17α, 21-диона-3,20. Рингольд, Розенкранц, Зондхеймер. LXXV. Дегидрирование тестостерона в $\Delta^{1,4}$-андростадиенол-17β-он-3 с помощью двуокиси селена. Рингольд, Розенкранц, Зондхеймер. LXXVI. Синтез эфиров 17α-оксипрогестерона и карбоновых кислот с длинной цепью. Батрес, Гомес, Розенкранц, Зондхеймер (Steroids. LXXIII. The direct Oppenauer oxidation of steroidal formate esters. A new synthesis of 17α-hydroxyprogesterone. Ringold H. J., Löken Bjarte, Rosenkranz G., Sondheimer Franz. LXXIV. Synthesis of Δ^4-pregnene-17α, 21-diol-3,20 dione (Reichstein's substance S) and of $\Delta^{1,4}$-pregnadiene-17α, 21-diol-3,20-dione. Ringold H. J., Rosenkranz G., Sondheimer Franz. LXXV. Dehydrogenation of testosterone to $\Delta^{1,4}$-androstadien-17-β-ol-3-one with selenium dioxide. Ringold H. J., Rosenkranz G., Sondheimer Franz. LXXVII. Synthesis of long chain carboxylic acid esters 17α-hydroxyprogesterone. Batres E., Gomez Rosario (Miss), Rosenkranz G., Sondheimer Franz), J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, № 4, 816—819; 820—825; J. Organ. Chem., 1956, 21, № 2, 239—240; 240—241 (англ.)

Сообщение LXXIII. Защита 3-оксигруппы стероидов с помощью формилирования позволяет проводить целый ряд р-ций и в то же время допускает возможность прямого окисления в 3-кетосоединения по методу Оппенауэра. Так. 3-формиат-17-ацетат Δ^5-прегнендиол-3β, 17α-она-20 (I), полученный из 16α, 17α-окиси Δ^5-прегненол-3β-она-20 (II) при подобном окислении дал, после омыления, 17α-оксипрогестерон (III). Получение I из II возможно двумя путями. По первому II подвергается ацетилированию по $C_{(3)}$, обработке HBr для получения бромгидрина, дебромированию и омылению, давая Δ^5-прегнендиол-3β, 17α-он-20 (Iа) с общим выходом 83%. Iа затем формилируется и ацетилируется в I. Другой путь состоит в обработке II HBr и CH_3COOH для получения бромгидрина, удалении Br при сохранении Δ^5-двойной связи, омылении и формилировании. Общий выход 3-формиата Iа (Iб) составляет 76%. После ацетилирования Iб по $C_{(17)}$, полученный I окислялся в 17-ацетат III (IIIа), омыленный в III. Другим примером изученной р-ции является получение ацетата и пропионата тестостерона (IV, IVа) из Δ^5-андростенол-3β-она-17 (V) через 3-формиат V (Vа). Обработка 107 *г* ацетата II HBr в лед. CH_3COOH (25 мин., 18°) и гидрирование неочищ. бромгидрина на $Pd/CaCO_3$ (25°) привели к 91,5 *г* 3-ацетата Iа (Iв), т. пл. 232—234° (из этилацетата), $[\alpha]D - 40°$ (диоксан). Кипячением (1 час) с K_2CO_3 в водн. CH_3OH 50 *г* Iв были омылены в 43,5 *г* Iа, т. пл.

270—272°, [α] *D* — 36° (диоксан). Обработка 90 *г* Iа 85%-ной HCOOH (2 часа, 70°) позволила получить 81 *г* Iб, т. пл. 207 — 209° (из ацетона), [α] *D* — 86°. По второму методу 265 *г* II обрабатывались HBr в CH_3COOH и CH_2Cl_2 (25 мин., 10 — 20°), причем было получено 300 *г* бромгидрина с т. пл. 190 — 195°, [α] *D* — 25°, 250 *г* которого гидрировались на $Pd/CaCO_3$ в CH_3OH с CH_3COONH_4 (25°, 90 мин.) и кипятились с K_2CO_3 (1 час). После отгонки р-рителей экстракцией горячим пиридином был выделен Iа, который формилировался 85%-ной HCOOH (60°, 2 часа) и Iб выделялся экстракцией горячим ацетоном. Получено 182,5 *г* Iб, т. пл. 203—206°, [α] *D* — 86°. Ацетилированием 100 *г* Iб с помощью *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и $(CH_3CO)_2O$ (80°, 30 мин.; 20°, 2 часа; 0°, 12 час.) получено 99,5 *г* I, т. пл. 198 — 200° (из ацетона), [α] *D* — 75°. Обработка 51 *г* I циклогексаноном и $Al(C_3H_7O)_3$ в ксилоле (кипячение с отгонкой 50 мин.) и экстракция ацетоном привела к 40,7 *г* IIIа, т. пл. 245 — 247°, [α] *D* + 73°, + 54° (диоксан), который (100 *г*) при кипячении с водно-метанольным р-ром KOH (2 часа, N_2) дал 81 *г* III, т. пл. 220 — 222° (из ацетона-C_6H_{14}), [α] *D* + 95°, + 105° (ацетон). Формилирование 20 *г* V с помощью 85%-ной HCOOH (60°, 1 час) привело к 20,5 *г* Vа, т. пл. 144—146° (из ацетона-C_5H_{12}), [α] *D* — 8°. Путем восстановления 1 *г* Vа $NaBH_4$ в воде и тетрагидрофуране (3 часа, 20°) было получено 0,72 *г* 3-формиата Δ^5-андростендиола-3β, 17α (VI), т. пл. 170—172° (из ацетона-C_6H_{14}). [α] *D* — 55°, 300 *мг* которого ацетилировались *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и $(CH_3CO)_2O$ (14 час., 20°) в 260 *мг* 17-ацетата VI (VIа), т. пл 146—148° (из C_6H_{14}), 149 — 151° (по Кофлеру), [α] *D* — 70°. Аналогично с $(CH_3CH_2CO)_2O$ получен 17-пропионат VI (VIб), т. пл. 109 — 111° [α] *D* — 65°. Окисление 0,5 *г* VI а по методу Оппенауэра позволило получить 0,25 *г* IV, т. пл. 140 — 142°, а из 0,5 *г* VIб получено 0,21 *г* IVа, т. пл. 119 — 121°. [α] *D*, кроме отмеченных, измерены в $CHCl_3$ при 20°.

Сообщение LXXIV. Δ^4-Прегнендиол-17α, 21-дион-3,20 (VII) был получен из Iб. С этой целью Iб бромировался, дав 3-формиат 5,6,21-трибромпрегнандиол-3β, 17α-она-20 (VIII), который при обработке NaJ, затем CH_3COOK и ацетилировании по $C_{(17)}$ превратился в 3-формиат-17, 21-диацетат Δ^5-прегнентриол-3β, 17α, 21-она-20 (IX). Выход IX в расчете на Iб составляет 70%. Окисление IX по методу Оппенауэра с или без предварительного омыления 3-формильной группы привело к диацетату VII (VIIа). С другой стороны, 17,21-диацетат Δ^5-прегнентриол-3β, 17α, 21-она-20 (IXа), полученный из IX, гидрировался, дав 17,21-диацетат аллопрегнантриол-3β, 17α, 21-она-20 (X), который был окислен в диацетат аллопрегнандиол-17α, 21-диона-3,20 (XI). Бромированием XI получен диацетат 2,4-дибромаллопрегнандиол-17α, 21-диона-3,20 (XII), дегидробромированный в диацетат $\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-17α, 21-диона-3,20 (XIII). Были также предприняты попытки получить VII через соединения со свободной гидроксильной группой при $C_{(3)}$. Бромирование 200 *г* Iб в CH_2Cl_2 (20°, 30 мин.) привело к VIII, т. пл. 154 — 156° (разл.; из эф.-C_5H_{12}), [α] *D* — 37°, который (без очистки) обрабатывался NaJ в безводн. ацетоне (20°, 17 час.), дав 271 *г* 3-формиата 21-йодо-Δ^5-прегнендиол-3β, 17α-она-20 (XIV), т. пл. 145—147° (из CH_3OH). Путем кипячения 271 *г* XIV в ацетоне с CH_3COOK (20 час.) было получено 209 *г* 3-формиата-21-ацетата Δ^5-прегнентриол-3β, 17α, 21-она-20 (IXб), т. пл. 207—209° (из ацетона), [α] *D* — 16°. При обработке *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и $(CH_3CO)_2O$ (20°, 18 час.) 209 *г* IXб дали 177,8 *г* IX, т. пл. 220—222° (из ацетона), [α] *D* — 65°, который был также получен при нагревании 100 *г* IXб с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и $(CH_3CO)_2O$ (80—85°, 45 мин.). Омылением 50 *г* IX водно-диоксановой HCl (к-той) (25°, 7 час.) получено 45,9 *г* IXа, т. пл. 199—201° (из ацетона-C_6H_{14}). [α] *D* — 59°. Окисление 200 *г* IX по Оппенауэру, аналогично I, привело к 141 *г* VIIа, т. пл. 220—222° (из CH_3OH), [α] *D* + 66°, + 52° (диоксан). Аналогично, IXа дал VIIа, 74%. Путем омыления 100 *г* VIIа метанольным р-ром KOH (0—5°, 80 мин., N_2) было получено 74,1 *г* VII, т. пл. 210—212° (из этилацетата), [α] *D* + 126°, + 122° (диоксан). Гидрирование 32 *г* IXа на Pd/C(45°) и окисление полученных 31,6 *г* X, т. пл. 184—187°, CrO_3 в водн. CH_3COOH (25°, 1 час) позволили получить 28,8 *г* XI, т. пл. 238—240° (из ацетона-C_6H_{14}), [α] *D* + 12°. Бромирование 20 *г* XI в лед. CH_3COOH (20°, 12 час.) превратило его в 15,5 *г* XII, т. пл. 195—196° (разл.), а из маточного р-ра при обработке Zn и CH_3COOH и хроматографировании было выделено 10—20% XI. Кипячением с γ-коллидином и 2,4-лутидином (1 час) 15,5 *г* XII дегидробромировались в 7 *г* XIII, т. пл. 193 — 194° (из ацетона-C_6H_{14}), [α] *D* + 29°. 12 *г* которого были омылены с помощью метанольного KOH в 6,2 *г* $\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-17α, 21-диона-3,20 (XV), т. пл. 245 — 246° (из ацетона), [α] *D* + 74°. Ацетилирование XV $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (20°, 12 час.) привело

I, Iа-д, XVII, XVIIа — VII, VIIа-б, XV — IX, IXа-к, XIV

I R = OCH, R′ = $COCH_3$; а R = R′ = H; б R = OCH, R′ = H; в R = $COCH_3$, R′ = H; г R = R′ = $COCH_3$; д R = H, R′ = $COCH_3$; VII R = R′ = H; а R′ = R′ = $COCH_3$; б R = H, R′ = C_6H_5; IX R = OCH, R′ = $COCH_3$, R″ = $OCOCH_3$; а R = H, R′ = $COCH_3$, R″ = $OCOCH_3$; б R = OCH, R′ = H, R″ = $OCOCH_3$; в R = $COCH_3$, R′ = H, R″ = $OCOCH_3$; г R = R′ = $COCH_3$, R″ = $OCOCH_3$; д R = R′ = H, R″ = OH; е R = $COCH_3$, R′ = H, R″ = $CO_2C_6H_5$; ж R = R′ = $COCH_3$, R″ = $CO_2C_6H_5$; з R = $COCH_3$, R′ = H, R″ = OC_6H_5; и R = R′ = $COCH_3$, R″ = OC_6H_5; к R = H, R′ = $COCH_3$, R″ = OC_6H_5; XIV R = OCH, R′ = H, R″ = J; XV R = R′ = H, $\Delta^{1(2)}$; XVII R = OCH, R′ = CO $(CH_2)_4CH_3$; XVII а R = OCH, R′ = CO $(CH_2)_5CH_3$

к 21-ацетату XV, т. пл. 225 — 226°, [α] *D* + 91°. 50 *г* Iв бромировались в $CHCl_3$ (20°, 1 час), полученное 5,6,21-трибромсоединение (т. пл. 162 — 167° (разл.)) обрабатывалось NaJ (20°, 18 час.) и, наконец, 21-йодсоединение кипятилось с безводн. CH_3COOK в ацетоне (17 час.), давая 43,5 *г* 3,21-диацетата Δ^5-прегнентриол-3β, 17α, 21-она-20 (IXв), т. пл. 195 — 197° (из CH_3OH), [α] *D* — 9°. Последний (4,9 *г*) ацетилировался $(CH_3CO)_2O$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (20°, 17 час.) в 4,85 *г* триацетата Δ^5-прегнентриол-3β, 17α, 21-она-20 (IXг), т. п. 209—211° (из $CHCl_3$-CH_3OH), [α] *D* — 51°. Обработка 25 *г* IXг метанольным р-ром KOH (10°, N_2, 20°, 90 мин.) привело к 14,3 *г* Δ^5-прегнентриол-3β, 17α, 21-она-20 (IXд), т. пл. 230—232° (из ацетона), [α] *D* — 16°. Когда же аналогичному омылению были подвергнуты 18,7 *г* диацетата Iа (Iг), то было получено 15,1 *г* 17-ацетата Iа (Iд), т. пл. 227—229° (из ацетона-C_6H_{14}). [α] *D* — 59°, — 66° (диоксан), ацетилированный в Iг. 15 *г* Iв путем бромирования, обработки NaJ и кипячения с C_6H_5COOK с C_6H_5COOH в абс. C_2H_5OH (20 час.) были превращены в 6,9 *г* 3-ацетата-21-бензоата IXд (XIе), т. пл. 198—200° (из $CHCl_3$-CH_3OH), [α] *D* + 30°, 2 *г* которого при ацетилировании $(CH_3CO)_2O$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (20°, 65 час.) дали 2,06 *г* 3,17-диацетата-21-бензоата IXд (IXж), т. пл. 208—210° (из $CHCl_3$+ +CH_3OH). Путем обработки 15 *г* Iв Br_2, NaJ и кипячения с $KHCO_3$ и C_6H_5OH в безводн. ацетоне (15 час.) было получено 9, 25 *г* 21-фенилового эфира-3-ацетата IXд (IXз), т. пл. 228—230° (из ацетона), [α] *D* — 6°. Ацетилирование 5 *г* IXз, (20°, 24 часа) привело к 4,1 *г* 17-ацетата IXз (IXи), т. пл. 168—170° (из $CHCl_3$-CH_3OH), [α] *D* — 58°. Наконец, 5 *г* IXи при омылении метанольным р-ром KOH (10°, 90 мин., N_2) дали 0,68 *г* IXз, а при хрома-

тографировании маточного р-ра на Al_2O_3 было выделено 0,36 *г* IXи и 2,25 *г* 21-фенилового эфира-17-ацетата IXд (IXк), т. пл. 166—168° (из ацетона-C_6H_{14}), [α] *D* — 50°. Окислением 2,2 *г* IXк по Оппенауэру было получено 1,78 *г* 21-фенилового эфира-17-ацетата VII (VIIб), т. пл. 149 — 151° (из ацетона-C_5H_{12}), [α] *D* + 49°. Попытки омылить VIIб приводили к деструкции. Все [α] *D*, кроме отмеченных, определены в $CHCl_3$ при 20°. Приведены данные УФ-спектра для VII—VIIб, XIII и XV.

Сообщение LXXV. С целью нахождения метода введения Δ'-двойной связи в Δ⁴-3-кетостероиды были испытаны различные дегидрирующие агенты. Для тестостерона (XVI) лучшие результаты дал SeO_2. Р-р 1 *г* XVI в C_6H_6 кипятят с влажным SeO_2 64 часа, после хроматографирования на Al_2O_3. Получают 0,35 *г* $\Delta^{1,4}$-андростадиенол-17β-она-3, т. пл. 168—170°, $[\alpha]^{20}$ *D*+23° (хлор.).

Сообщение LXXVI. Исходя из Iб (см. сообщение LXXIII) был проведен синтез ряда 17-эфиров III, могущих обладать прогестиональной активностью. Обработка 5 *г* Iб, капроновым ангидридом и *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6 (80° до растворения, затем 20°, 16 час.) привела к 4,90 *г* 17-капроата Iб (XVII), т. пл. 95—96° (из эф.-C_6H_{14}), [α] *D*—65°. При кипячении 3 *г* XVII, $Al(C_3H_7O)_3$ и $C_6H_{10}O$ в ксилоле (45 мин.) и хроматографировании на Al_2O_3 было получено 1,82 *г* 17-капроата III (XVIII), т. пл. 122 — 123° (из эф.-C_6H_{14}). [α] *D*+ 57°. С другой стороны, 3 *г* III при нагревании с капроновым ангидридом и *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (80°, 15 мин., 20°, 48 час.) и хроматографировании дали 2,22 *г* XVIII, т. пл. 118—120° (из эф.-C_6H_{14}), [α] *D* + 58°. Аналогичным образом Iб был превращен с 74%-ным выходом в 17-энантоат Iб (XVIIа), т. пл. 90—91°, [α] *D* — 63°, который при окислении по методу Оппенауэра дал с 62%-ным выходом 17-энантоат III, т. пл 113—114°, [α] *D* + 53°, полученный также при этерификации III с выходом 56%, т. пл. 110 — 113°, [α] *D* + 52°. Подобной же серией превращений получен 17-циклопентилпропионат III, т. пл. 129—130° (из эф.-C_6H_{14}), [α] *D*+47°, и 17-фенилпропионат III, т. пл. 151—152° (из ацетона-эф.), [α] *D* + 64°. Все [α] *D* определены в $CHCl_3$. Сообщение LXXII см. РЖХим, 1956, 54551. А. Камерницкий

11849. Новый синтез вещества F Кендалла. Оливето, Джеролд, Хершберг (A new synthesis of Kendall's compound F. Oliveto Eugene P., Gerold Corinne, Hershberg E. B.), Arch. Biochem., and Biophys., 1954, 49, № 1, 244—245 (англ.)

Из прегнантриол-3α, 11β, 17α-она-20 (I) обработкой 98—100%-ной HCOOH и $HClO_4$ (или *п*-толуолсульфоновой к-той) получают триформиат I, т. пл. 174—177°, [α] *D* + 57,0° (хлф.), который кипячением с водно-метанольным р-ром $NaHCO_3$ гидролизуют до 11β-моноформиата I, т. пл. 160—166°, [α] *D* + 38,0° (хлф.). Бромирование последнего с последующей обработкой CH_3COOK дает 11-формиат, 21-ацетат прегнантетрол-3α, 11β, 17α, 21-она-20, т. пл 182—185°, [α] *D* + 86,0° (хлф.), который окисляют N-бромацетамидом в 11-формиат, 21 ацетат прегнантриол-11β, 17α, 21-диона-3,20 (II), т. пл. 222—225°, [α] *D* + 99,0° (хлф.). Бромирование и дегидробромирование II приводит к 11-формиат, 21-ацетату Δ⁴-прегнентриол-11β, 17α, 21-диону-3,20 (III), т. пл. 189—191°, [α] *D* 176,1° (хлф.). Щел. гидролиз III дает в-во F (IV). Кислотный гидролиз III приводит к 11-формиату IV, т. пл. 184—187°. Щел. гидролиз соответствующего 11β, 21-диацетата IV в отличие от III дает биологически неактивный 11β-моноацетат IV (Ср. РЖХим, 1954, 16364; 1955, 21308). В. Парини

11850. Стероиды, окисление в положении 11. XI. Синтез 21-ацетата 17α-оксикортикостерона (соединения F) из прегнандиол-11β, 17α-диона-3,20. Оливето, Смит, Герольд, Вебер, Раусер, Хершберг (11-Oxygenated steroids. XI. The synthesis of 17α-hydroxycorticosterone (compound F) 21-acetate from pregnane 11β, 17α-diol-3, 20-dione. Oliveto Eugene P., Smith Herbert Q., Gerold Corinne, Weber Lois, Rausser Rochard, Hershberg E. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 8, 2224—2227 (англ.)

Описаны синтезы 21-ацетата 17α-оксикортикостерона (I) из прегнандиол-11β, 17α-диона-3,20 (II). Селективной кеталиэацией II переводят в 3,3-диметоксипрегнандиол-11β, 17α-он-20 (III), который при бромировании, последующем ацетоксилировании при $C_{(21)}$ и дегалоидировании посредством Zn и CH_3COOH дает 21-ацетат прегнантриол-11β, 17α, 21-диона-3,20 (IV). Превращение IV в I осуществлено ранее описанными методами (Wendler N. L. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3630). III неустойчив и при стоянии переходит в II. При обработке этиленгликолем в присутствии SeO_2 II дает 3-этиленкеталь II (V), строение которого доказано восстановлением с $NaBH_4$ в известный прегнантриол-11β, 17α, 20β-он-3 (VI). Бромирование V, последующая обработка семикарбазидом и омыление пировиноградной к-той приводят с небольшим выходом к I. Бромированием II получают 4-бромпрегнандиол-11β, 17α-дион-3, 20 (VII), который при селективной кетализации в присутствии SeO_2 и *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ дает 3-этиленкеталь VII (VIII), образующийся также при осторожном омылении 3,20-*бис*-этиленкеталя VII (IX). Бромированием и последующим ацетоксилированием переводят VIII в 3-этиленкеталь 21-ацетата 4-бромпрегнантриол-11β, 17α, 21-диона-3,20 (X), который при последовательной обработке семикарбазидом и пировиноградной к-той дает I. Р-р 13,96 *г* III в 280 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают при 10—15° р-ром 17,1 *г* Br в 280 *мл* $CHCl_3$, через 15 мин. добавляют 28 *г* безводн. CH_3COOK, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 700 *мл* ацетона, добавляют еще 28 *г* CH_3COOK и смесь кипятят 5 час. Ацетон отгоняют в вакууме, остаток экстрагируют CH_2Cl_2, извлеченный продукт растворяют в 200 *мл* лед. CH_3COOH и обрабатывают 28 *г* Zn-пыли (50—60°, 15 мин.), добавляют 28 *мл* воды, выдерживают смесь 20 мин. при 50—60°, фильтруют и экстракцией CH_2Cl_2 извлекают IV, выход 38, 5% (очищают хроматографированием на флоризиле, вымывают C_6H_6-эфиром; 1 : 1), т. пл. 219° (из этилацетата-гексана). Смесь 10 *г* II, 10 *г* SeO_2, 150 *мл* этиленгликоля и 150 *мл* $CHCl_3$ перемешивают 24 часа при 28°, выливают в р-р 20 *г* K_2CO_3 в 1,5 *л* воды и экстракцией CH_2Cl_2 извлекают V, выход 79,2%, т. пл. 232,4—233,8° (из ацетона-гексана), [α]*D* +28,2° (хлф.). Смесь 0,5 *г* V, 1 *г* $NaBH_4$, 40 *мл* CH_3OH и 10 *мл* воды кипятят 12 час., добавляют воду, фильтруют, осадок растворяют в 20 *мл* 50%-ной CH_3COOH, нагревают 30 мин. при 60°, выливают воду, нейтрализуют и CH_2Cl_2 извлекают VI, т. пл. 164,8—166,2° (из ацетона-гексана), 20-ацетат VI, т. пл. 262—264°. Продукт, полученный при обработке 10 *г* V бромом и CH_3COOH (в условиях синтеза IV), растворяют в лед. CH_3COOH (135 *мл*), добавляют 4,33 *г* семикарбазида, 13,5 *мл* воды и 10,8 *мл* 10%-ного р-ра HBr в лед. CH_3COOH. Смесь нагревают 1 час при 70° в атмосфере CO_2, выливают в воду, полученный семикарбазон (4 *г*) кипятят 5 мин. со смесью 30 *мл* лед. CH_3COOH, 2,56 *г* 90%-ной пировиноградной к-ты, 7,2 *г* безводн. CH_3COONa и 20 *мл* воды и продукт р-ции хроматографируют на флоризиле, 1%-ным р-ром CH_3OH в CH_2Cl_2 вымывают I, выход 200 *мг*, т. пл. 211,6—216,0° (разл., из ацетона-гексана). От р-ра 8,26 *г* VII и 41,5 *мл* этиленгликоля в C_6H_6 отгоняют 83 *мл* дистиллата, добавляют 0,83 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, кипятят 4 часа с одновременным отгоном р-рителя (350 *мл*). После нейтр-ции выделяют IX, выход 47,6%, т. пл.

240—241,4° (из этилацетата-гексана), т. пл. +46,9° (ацетон). К р-ру 2,58 *г* IX в 65 *мл* ацетона добавляют р-р, приготовленный из 2,5 *мл* конц. HCl и 13 *мл* воды, и смесь выдерживают 2 часа при 23°. При разбавлении водой (300 *мл*) выпадает VIII, выход 93,2%, т. пл. 182,5—183° (разл., из этилацетата-гексана). Смесь 1 *г* VII, 1 *г* SeO_2, 0,1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$, 10 *мл* этиленгликоля и 25 *мл* $CHCl_3$ перемешивают 4 дня при 25°. Экстракцией CH_2Cl_2 выделяют VIII, выход 54,3%. К р-ру 4 *г* VIII в 240 *мл* $CHCl_3$ добавляют 1,44 *г* Br в 80 *мл* $CHCl_3$ (25°, 1,5 часа) и затем 8 *г* безводн. CH_3COOK. Р-ритель отгоняют в вакууме, добавляют еще 8 *г* CH_3COOK, 60 *мг* KJ, 252 *мл* ацетона и 2,6 *мл* лед. CH_3COOH и кипятят смесь 16 час. Р-ритель отгоняют с водяным паром и выделяют X, выход 71,3%, т. пл. 216—217° (разл., из ацетона-гексана), $[\alpha]D$ +98,1° (ацетон). Смесь 1,97 *г* X, 20 *мл* лед. CH_3COOH, 6 *мл* воды и 0,2 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 1,5 часа при 70°, добавляют 0,31 *г* CH_3COONa и затем р-р 0,57 *г* семикарбазида в 2 *мл* воды. Смесь перемешивают 30 мин при 25° в атмосфере N_2, добавляют 2 *мл* пировиноградной к-ты, перемешивают 30 мин. при 50°, продукт р-ции ацетилируют (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 25°, 1 час) и выделяют I, выход 41,2%. $[\alpha]D$ определены в 1%-ном р-ре; $l = 10$ *см*. Сообщение X см. РЖХим, 1956, 47088.

Л. Бергельсон

11851. Стероиды, окисленные в положении 11. XII. Приготовление 21-ацетата 17α-оксикортикостерона (ацетата соединения F Кендалля) через 11β-формиаты. Оливето, Джеролд, Россер, Хершберг (11-oxygenated steroids. XII. The preparation of 17α-hydroxycorticosterone 21-acetate (Kendall's compound F acetate) via 11 β-formates. Oliveto Eugene P., Gerold Corinne, Rausser Richard, Hershberg E. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 13, 3564—3567 (англ.)

Разработанный метод получения 11β-ацетатов (РЖХим, 1955, 21308) приводит к невомыляемым продуктам. Поэтому для защиты 11β-гидроксильной группы было применено формилирование в присутствии кислых катализаторов. Таким путем из прегнандиол-11β, 17α-диона-3,20 (I) был получен диформиат I (II), а из прегнантриол-3α, 11β, 17α-она-20 (III) триформиат III (IV), омыленный в 11,17-диформиат III (V), который был окислен во II.11-формиат III (VI), после бромирования по $C_{(21)}$ и ацетоксилирования, дал 11-формиат-21-ацетат прегнантетрол-3α, 11β, 17α, 21-она-20 (VII), превращенный в 11-формиат-21-ацетат прегнантриол-11β, 17α, 21-диона-3,20 (VIII). Введение Δ^4-двойной связи по обычному методу позволило получить 11-формиат-21-ацетат Δ^4-прегнентриол-11β, 17α, 21-диона-3.20 (IX). Обработка 1 *г* I 98—100%-ной HCOOH и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (25°, 12 час.) привела к 0,80 *г* II, т. пл. 256—264° (из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]D$ + 47,4° (диоксан). Омылением 1 *г* II водно-метанольным р-ром NaOH (25°, 19 час.) регенерировано 0.64 *г* I, т. пл. 214 — 222° (из ацетона-C_6H_{14}). Аналогично, 1 *г* II при обработке K_2CO_3 дал 0,55 *г* I, т. пл. 211—214° (из ацетона-C_6H_{14}). Формилированием 10 *г* III в присутствии $HClO_4$ (5°, 48 час.) получено 5.38 *г* IV, т. пл. 174—177° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$+57,0°, когда же 1 *г* III обрабатывался только HCOOH (25°, 12 час.), то было получено 0,80 *г* 3-формиата III, т. пл. 187—190° (из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]_D$ + 43,9° Омыление 5 *г* IV *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в абс. спирте (37—38°, 2 часа; 5°, 16 час.) привело к 3,04 *г* V, т. пл. 194—196° (из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]_D$ + 47,5°, который (0,5 *г*) при окислении N-бромацетамидом в CH_2Cl_2 и *трет*-C_4H_9OH (5°, 5 час.) дал 0,42 *г* II, т. пл. 263—266° (из ацетона-C_6H_{14}). Дальнейшим омылением 5 *г* IV водно-метанольным р-ром $NaHCO_3$ (80°, 2,5 часа) и хроматографированием на флоризиле получен аморфный V, $[\alpha]_D$ + 38,0°, очистить который далее не удалось. Только один раз из 1 *г* IV было получено 0,25 *г* V, т. пл. 160—166°. Омыление 0,5 *г* IV с помощью CH_3ONa в тетрагидрофуране и CH_3OH (5 мин., атмосфера Ar) позволило получить 0,14 *г* V, т. пл. 158—162° (из эф.-C_6H_{14}). Путем полного омыления 0,5 *г* IV водно-метанольным р-ром NaOH (30°, 12 час.) было получено 0,11 *г* III, т. пл. 205—209°. Обработка V (из 1 *г* IV) Br_2 в $CHCl_3$ и затем CH_3COOK в ацетоне (65°, 3 часа) привела к 0,4 *г* VII, т. пл. 185—190° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D$ + 86,0°. При окислении с помощью N-бромацетамида в CH_2Cl_2 и *трет*-C_4H_9OH (5°, 4 часа) 1,43 *г* VII дали 0,8 *г* VIII, т. пл. 222 — 225° (из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]_D$ + 99,0°. Исходя из 5 *г* IV без выделения промежуточных соединений было получено 2,58 *г* VIII, т. пл. 209—212° (из ацетона-C_6H_{14}). После омыления 0,5 *г* VIII водно-метанольным р-ром KOH (27°, 18 час., Ar), ацетилирования $(CH_3CO)_2O$ в пиридине и хроматографирования на флоризиле было выделено 30 *мг* 21-ацетата прегнантриол-11β, 17α, 21-диона-3,20 (X), т. пл. 189—195°. Бромированием 3 *г* VIII в CH_2Cl_2 и *трет*-C_4H_9OH (4 часа) было получено 1,75 *г* 11-формиата-21-ацетата 4-бромпрегнантриол-11β, 17α, 21-диона-3,20 (XI), т. пл. 185 — 187° (разл.; из водн. ацетона), $[\alpha]_D$ + 86,3° (ацетон). Из маточных р-ров путем дебромирования возвращено 1,07 *г* VIII, т. пл. 213—221°. Дегидробромирование 2,65 *г* XI обработкой семикарбазидом в *трет*-C_4H_9OH и $CHCl_3$ (2 часа) и затем $CH_3COCOOH$, CH_3COOH и водн. р-ром CH_3COONa (кипячение 5 мин.) дало 1,91 *г* IX, т. пл. 199 — 201° (из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]_D$ + 176,1°, $\varepsilon_{макс}$ 15 100 при 239 *мμ*. Омылением 0,5 *г* IX водно-метанольным р-ром HCl (25°, 48 час.) получено, после хроматографирования на флоризиле, 0,08 *г* 11-формиата Δ^4-прегнентриол-11β, 17α, 21-диона-3,20. т. пл. 184—187° (из ацетона-C_6H_{24}), $[\alpha]_D$ + 162,7°, $\varepsilon_{макс}$ 15 700 при 238 *мμ*, а омылением 0,5 *г* IX водно-метанольным NaOH (25°, 20 час.) и ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине получено 0,11 *г* 21-ацетата 11-оксикортикостерона, т. пл. 215—218° (из ацетона). Все $[\alpha]D$, кроме отмеченных, измерены в $CHCl_3$, а $\varepsilon_{макс}$ в C_2H_5OH.

А. Камерницкий

11852. Стероиды, окисленные в положении 11. XIII. Синтез и доказательство структуры $\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-17α,21-триона-3,11,20 и $\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-11β,17α,21-диона-3,20. Херцог, Пейн, Евник, Гулд, Шапиро, Оливето, Хершберг (11-oxygenated steroids. XIII. Synthesis and proof of structure of $\Delta^{1,4}$-pregnadien-17α, 21-diol-3,11,20-trione and $\Delta^{1,4}$-pregnadiene-11β, 17α, 21-triol-3,20-dione. Herzog Hershel L., Payne Constance C., Jevnik Margaret A., Gould David, Shapiro Elliot L., Oliveto Eugene P., Hershberg E. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 18, 4781—4784 (англ.)

Исходя из 21-ацетата прегнандиол-17α,21-триона-3,11,20 (I) и 21-ацетата аллопрегнандиол-17α,21-триона-3,11,20 (II) был осуществлен синтез $\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-17α,21-триона-3.11,20 (III) и $\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-11β, 17α,21-диона-3.20 (IV), представляющих большой интерес в связи с их антивоспалительными свойствами. С этой целью I и II дибромировались по $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ и дегидробромировались, дав 21-ацетат III (IIIа), омыленный в III. Обработка III семикарбазидом и восстановление полученного 3,20-*бис*-семикарбазона III (IIIб) с помощью KBH_4 привели к 3,20-*бис*-семикарбазону IV (IVа). Омылением IVа получен IV. Строение III и IV было доказано окислением III с помощью $NaBiO_3$ в известные $\Delta^{1,4}$-андростадиентрион-3,11,17 (V) и $\Delta^{1,4}$-андростадиенол-11β-дион-3,17 (VI). С другой стороны, этиохолантрион-3,11,17 (VII) дибромировался и затем

дегидробромировался, дав **V**. Бромированием 20 *г* **I** в лед. CH_3COOH (4,5 часа, 20°) получают 28 *г* сырого дибромида, кипячение которого с коллидином (30 мин.) и хроматографирование на SiO_2 привело к **IIIа**, выход 2,4 *г*, т. пл. 226 — 232° (разл.; из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]^{25}D$ + 186°. Аналогично из 1 *г* 21-ацетата 2,4-дибромоаллопрегнандиол-17α, 21-триона-3,11,20 получают **IIIа**, выход 90 *мг*, т. пл. 218 — 220° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{25}D$ + 191°. Кипячение 120 *мг* **IIIа** с водно-метанольным р-ром $KHCO_3$ (3 мин.) приводит к **III**, выход 50 *мг*, т. пл. 233 — 235° (разл.; из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]^{25}D$+172°. Смесь 3,60 *г* **III**, р-ра 7,9 *г* $NH_2NHCONH_2 \cdot HCl$ в 40 *мл* воды, 450 *мл* CH_3OH и 6,05 *г* пиридина кипятят 12 час., р-ритель отгоняют и разбавляют водой, выделяют 3,82 *г* **IIIб**, т. пл. 270 — 280° (разл.). Кипячение 5,90 *г* **IIIб** с KBH_4 в тетрагидрофуране (12 час.) привело к 5,08 *г* **IVа**, т. пл. > 350°, 1 *г* которого обрабатывают HCl (к-той) (23°, 15 мин., N_2), затем $NaNO_2$ (23°, 30 мин.) и, наконец, $CO(NH_2)_2$ (23 мин.). Хроматографированием на SiO_2 выделяют **IV**, выход 4,6%, т. пл. 240 — 241° (разл.; из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]^{25}D$ + 102°, 21-ацетат (**IVб**), т. пл. 237 — 239° (разл.; из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]^{25}D$ + 116°. При обработке 0,72 *г* **III** HCl (к-той) в ацетоне с CH_3OH (25 — 20°, 24 часа) он изомеризуется в диметилацеталь $\Delta^{1,4}$-прегнандиеналь-21-триона-3,11,20, выход 0,4 *г*, т. пл. 157—159°, $[\alpha]^{25}D$ + 200°. При окислении 0,50 *г* **IVб** с помощью CrO_3 в пиридине (0 — 5°, 20°, 12 час.) после хроматографирования было получено 290 *мг* **IIIа**, т. пл. 225 — 230° (из ацетона-C_6H_{14}). При окислении же 1,0 *г* **IV** с помощью $NaBiO_3$ в водн. CH_3COOH (20°, 12 час.) и последующем хроматографировании на SiO_2 было выделено 0,5 *г* **VI**, т. пл. 181 — 182° (из CH_2Cl_2-C_6H_{14}), $[\alpha]^{25}D$ + 138° (в ацетоне), который при дальнейшем окислении CrO_3 в водн. CH_3COOH (20°, 3 часа) дал 40 *мл* **V**, т. пл. 195 — 196° (из C_6H_{14}), $[\alpha]^{25}D$ + 230° (в ацетоне), идентичный с полученным при окислении **III** с помощью $NaBiO_3$ в водн. CH_3COOH (20°, 12 час.). Наконец, 4 *г* **VII** при бромировании в лед. CH_3COOH (15°, 25 мин.) дали 4,67 *г* дибромида **VII**, т. пл. 191 — 192° (разл.), 3 *г* которого при кипячении с коллидином также дали **V**, $[\alpha]D$ измерены в диоксане, т-ры плавления исправлены. Приведены данные ИК- и УФ-спектров для **III**, **IIIа — б**, **IVб**, **V** и **VI**.

А. Камерницкий

11853. Стероидные циклические кетали. XVIII. Приготовление 9 α-оксигидрокортизона. Литтелл, Бернстейн (Steroidal cyclic ketals. XVIII. The preparation of 9α-hydroxyhydrocortisone. Littell Ruddy, Bernstein Seymour), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 5, 984—989 (англ.)

Синтез 9-α-оксигидрокортизона (**I**), предпринятый с целью испытания его физиологич. активности, был осуществлен исходя из 3,20-*бис*-этиленкеталя Δ^4-прегнентриол-11β,17α,21-диона-3,20 (**II**), который превращался в 5α,6α-окись **II** (**III**), а затем восстанавливался в 3,20-*бис*-этиленкеталь прегнантетрол-5α, 11β,17α,21-диона-3,20 (**IV**). Дегидратация 21-ацетата **IV** (**IVа**) превратила его в 21-ацетат 3,20-*бис*-этиленкеталя $\Delta^{9(11)}$-прегнентриол-5α, 17α, 21-диона-3,20 (**V**). Гидроксилирование тем или иным способом $\Delta^{9(11)}$-двойной связи позволило получить 3,20-*бис*-этиленкеталь прегнанпентол-5α,9α, 11α,17α,21-диона-3,20 (**VI**). Путем окисления 11-гидроксильной группы и восстановления 11-кетогруппы **VI** был превращен в 3,20-*бис*-этиленкеталь прегнанпентол-5α,9α,11β,17α,21-диона-3,20 (**VII**), который при обработке H_2SO_4 дал **I**. Строение **I** подтверждается его синтезом из 21-ацетата 9β, 11β-окиси соединения Рейхштейна (**VIII**). Биологич. испытания показали определенную активность **I**.

I R = H; **Iа** R = $COCH_3$; **VI** R = H, R′ = $<^{OH}_{H}$; **VIа** R = $COCH_3$, R′ = $<^{OH}_{H}$; **VIб** R = $COOH_3$, R′ = $<^{OCOCH_3}_{H}$; **IX** R = H, R′ = O; **IXа** R = $COCH_3$, R′ = O; **VII** R = H; R′ = $<^{OH}_{H}$

Обработка 4 *г* **II** C_6H_5COOOH в $CHCl_3$ и этилацетате (20°, 5,5 дня) привела к 1,75 *г* **III**, т. пл. 283 — 286° (из ацетона), $[\alpha]D$ — 38° (*c* 0,881; в пиридине). Аналогично 6,88 *г* **II** дали 2,93 *г* **III**. Путем восстановления 2,75 *г* **III** $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (кипячения 5 час.) было получено 2.65 *г* **IV**, т. пл. 256 — 259°. Ацетилирование 2,65 *г* **IV** $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (20°) позволило получить 2,8 *г* **IVа**, т. пл. 229 — 231°. Дегидратация 0,12 *г* **IVа** при помощи $POCl_3$ в пиридине (20°, 46 час.) превратила его в 86 *мг* **V**, т. пл. 221 — 221,5° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]D$ — 24° (*c* 1,091), который (250 *мг*) при омылении спирт. р-ром KOH (80°, 0,5 часа) дал 155 *мг* 3,20-*бис*-этиленкеталя $\Delta^{9(11)}$-прегнентриол-5α,17α,21-диона-3,20 (**Vа**), т. пл. 222 — 223,5° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]D$ — 15° (*c* 1,501). Последовательным гидроксилированием 1,1 *г* **V** OsO_4 в C_6H_6 и пиридине (37°, 25 дней; 63°, 17 дней), обработкой водой, CH_3OH, Na_2SO_3 и $KHCO_3$ (5 час.) и затем спирт. KOH (80°, 1 час) было получено 400 *мг* **VI**, т. пл. 258 — 260° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]D$ + 0° (*c* 1,045). Аналогичная р-ция с 2,1 *г* **V** (63°, 18 дней), обработка Na_2SO_3 и $KHCO_3$ в водн. CH_3OH (6 час.) и хроматографирование на SiO_2 привели к 1,05 *г* **V** и 380 *мг* 21-ацетата **VI** (**VIа**), т. пл. 208 — 209° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]D$ + 8° (*c* 1,715), 55 *мг* которого ацетилировались $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (20°, 12 час.) в 40 *мг* 11,21-диацетата **VI** (**VIб**), т. пл. 247 — 248° (из ацетона-петр. эф.). Омыление 0,19 *г* **VIб** спирт р-ром KOH (80°, 1 час) регенерировало 115 *мг* **VI**. Р-р 0,58 *г* **VI** в пиридине был окислен CrO_3 (18 час., 25 — 30°) в 205 *мг* 3,20-*бис*-этиленкеталя прегнантетрол-5α, 9α, 17α, 21-триона-3,11,20 (**IX**), т. пл. 291 — 293° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]D$ + 21° (*c* 0,518; в пиридине). Аналогично 80 *мг* **VIа** дали (26°, 19 час.) 60 *мг* 21-ацетата **IX** (**IXа**), т. пл. 239 — 241° (из ацетона-петр. эф.). Непосредственно из 0,47 *г* **Vа** путем обработки OsO_4 и пиридином в C_6H_6 (37, 14 дней), затем CrO_3 (24 — 31 час) и, наконец, $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (20°, 12 час.) было получено 33 *мг* **IXа**, т. пл. 238—240°. Кипячением (3 часа) с $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране 148 *мг* **IX** были восстановлены в 100 *мг* **VII**, т. пл. 284,5—286,5° (из ацетона), $[\alpha]D$ + 4° (*c* 1,006). Обработка 175 *мг* **VII** H_2SO_4 в C_2H_5OH (80°, 45 мин.) и хроматографирование привели к 10 *мг* **I**, т. пл. 223,5 — 225° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]D$ + 148° (*c* 0,460; в пиридине), а из маточных р-ров после ацетилирования $(CH_3CO)_2O$ и пиридином выделено 7 *мг* 21-ацетата **I** (**Iа**), т. пл. 216,5 — 217,5° (из ацетона-петр. эф.). Путем обработки 82 *мг* **VIII** водн. $HClO_4$ в тетрагидрофуране (20° ,5 час.), ацетилирования $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (20°, 12 час.) и хроматографирования было получено 15 *мг* соединения с т. пл. 237 — 244° (разл.) и 25 *мг* **Iа**, т. пл. 218 — 219° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]D$ + 171° (*c* 0,662; в пиридине). Все $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$ при 24 — 25°, исключения оговорены. В статье даются спектральные характеристики полученных соединений. Сообщение XVII, см. РЖХим, 1956, 61645.

А. Камерницкий

11854. **Стероидные сапогенины. XXII. Превращение ацетата гекогенина через диацетат аллопрегнантриол-3β, 17α, 21-диона-12,20 в производное геколактона с боковой цепью кортикостероидов. Ротман, Уолл** (Steroidal sapogenins. XXII. Conversion of hecogenine acetate to a hecolactone derivative with the adrenal cortical hormone side chain via allopregnane-3β, 17α, 21-triol-12, 20-dione diacetate. Rothman Edward S., Wall Monroe E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2229—2233 (англ.)

3-ацетат 16-бромаллопрегнандиол-3β,17α-диона-3,20 (I) (РЖХим, 1955, 3853) при гидрогенолизе с $Pd/CaCO_3$ дебромируется, образуя продукт, который, вероятно, представляет собой 3-ацетат аллопрегнандиол-3β, 17α-диона-12,20 (**II**). При дебромировании со скелетным Ni, приготовленным по Адкинсу, **I** дает наряду с **II** смесь в-в, содержащих ацетаты аллопрегнанол-3β-диона-12,20 (**III**) и 16α, 17α-оксидоаллопрегнанол-3β-диона-3,20 (**IV**), образующиеся также при восстановлении **I** Zn и CH_3COOH. **I** не дебромируется под влиянием скелетного NiW-7 или 5%-ного Pd/C. Бромирование **II** и последующий ацетолиз приводят к 3,21-диацетату аллопрегнантриол-3β, 17α, 21-диона-12,20 (**V**), превращающемуся при окислении посредством C_6H_5COOOH в 3,21-диацетат 12,13-лактона 12-карбокси-12,13-секо-аллопрегнантетрол-3β, 13α, 17α, 21-она-20 (**VI**). Авторы считают, что необычная устойчивость боковой цепи **V** в условиях окисления обусловлена экранированием 20-CO-группы 21-ацетоксигруппой. Рассмотрение модели **VI** показывает, что C—O-связь лактонного кольца занимает аксиальное α-положение. Судя по ИК-спектру (слабая полоса при 1693 *см*$^{-1}$) 7-членное лактонное кольцо в **VI** имеет кресловидную, а не ваннообразную конформацию. 390 *мг* **I** (т. пл. 173—176°) в 70 *мл* CH_3OH и 7 *мл* воды встряхивают 5 час. с 10%-ным $Pd/CaCO_3$. Выделяют **II**, выход 96% (неочищ.), т. пл. 130—131° (из петр. эф.), $[\alpha]^{18} D + 43°$, отличающийся по своим константам от аналогичного препарата, синтезированного ранее (см. ссылку выше). 2,07 *г* **I** в 75 *мл* спирта кипятят с 12 *г* скелетного Ni (по Адкинсу). Перекристаллизацией продукта р-ции из эфира и CH_3OH получают **III**, т. пл. 183—185°. Судя по ИК-спектру маточные р-ры содержат **II**. К р-ру 1 *г* **II** в 25 *мл* CCl_4 добавляют р-р 409 *мг* Br в CCl_4, р-ритель отгоняют в вакууме при 35° и выделяют 3-ацетат 21-бромаллопрегнандиол-3β, 17α-диона-12,20(**VII**), выход 68%, т. пл. 176—178° (из циклогексана), $[\alpha]^{25} D + 52,4°$. Р-р 3,51 *г* **VII** в 1700 *мл* спирта обрабатывают при 26—28° 1700 *мл* 0,1н.NaOH. Через 10 мин. добавляют 1700 *мл* 0,1 н.HCl и экстрагируют смесь эфиром. Ацетилированием продукта р-ции (20°, 12 час.) получают **V**, выход 59%, т. пл. 164—165° (из эф.), $[\alpha]^{25} D + 40,9°$. Смесь 3,3 *г* **VII**, 210 *мл* ацетона, 48 *мг* KJ, 13,4 *г* CH_3COOK и 2,1 *мл* CH_3COOH кипятят 16 час., фильтруют, из фильтрата после упаривания в вакууме и добавления воды выпадает **V**, выход 93% (содержит следы Br). К р-ру 2,91 *г* **V** (в статье ошибочно **VII**. *Прим. реф.*) в 20 *мл* $CHCl_3$ добавляют при охлаждении 42 *мл* хлороформенного р-ра $C_6H_5CO_3H$ (1 *мл*=7,7 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$) и 1,33 *мл* 10%-ного р-ра H_2SO_4 в CH_3COOH, смесь выдерживают 92 часа при 25°, промывают водн. NaOH, упаривают в вакууме и остаток хроматографируют на силикагеле. Смесью CH_2Cl_2-спирт (98 : 2) вымывают **VI**, выход 36%, т. пл. 203—205° и 209—220° (из эф.), $[\alpha]^{25} D + 13°$. Видоизменением ранее описанного метода (см. ссылку выше) (фильтрат нейтрализуют разб. HCl, экстрагируют эфиром и реацетилируют) синтезируют **IV** с выходом 87% (вместо 50%), т. пл. 229—231° (из эф.). Приведены кривые ИК-спектров **I**, **II**, **V**, **VI** и **VII**. $[\alpha] D$ определены в CH_3OH. Сообщение XXI см. РЖХим, 1956, 78229.

Л. Бергельсон

11855. **Одорозид H как составная часть веществ листьев наперстянки. Хак, Кайзер, Шпинглер** (Odorosid H als Bestandteil der Inhaltsstoffe von Folia Digitalis purpurea. Haack E., Kaiser E., Spingler H.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 15, 442 (нем.)

Из листьев *Digitalis purpurea* хроматографированием на Al_2O_3 (вымыванием $CHCl_3$) выделен одорозид H (ср. РЖХим, 1955, 52033), т. пл. 234—236° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{20} D + 7°$ (CH_3OH), R_f 0,29 (хроматография на бумаге, проявитель ксилол—метилэтилкетон; 1 : 1). Обнаружено, что дигитоксину, цитоксину и гиталоксину сопутствуют небольшие кол-ва других форм этих же гликозидов, более растворимых, но хуже кристаллизирующихся и имеющих несколько бóльшие значения R_f.

Б. Рейнгач

11856. **Химия алкалоидов. Сакан** (アルカロイド化學. 目武雄), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 4, 51—58 (япон.)

Обзор. Библ. 98 назв. В. Ш.

11857. **Новые синтетические аналоги эрготамина. Комин** (Nuevos agentes ergotamínicos sintéticos. Comin Jorge), Cienc. e invest., 1953, **9**, № 5, 221—224 (исп.)

Краткий обзор. Библ. 2 назв. В. Ш.

11858. **Химия алкалоидов *Rauwolfia canescens* Linn. Чаттерджи** (Chemistry of the alkaloids of *Rauwolfia canescens* Linn. Chatterjee Asima), Indian J. Pharmacy, 1956, **18**, № 6, 232—239 (англ.)

Обзор. Библ. 53 назв. В. Ш.

11859. **Проблема синтеза морфина. Гинсбург** (The problem of morphine synthesis. Ginsburg David), Bull. Narcotics, 1956, **8**, № 1, 15—17 (англ.)

Краткий обзор. Библ. 10 назв. В. Ш.

11860. **Синтез каротиноидов. XIX. Синтез 6,7,6′,7′-тетрагидроликопина и его связь с нейроспорином. Эйгстер, Линнер, Триведи, Каррер** (Carotinoidsynthesen. XIX. Synthese eines 6,7,6′,7′-Tetrahydro-lycopins und dessen Beziehung zum Neurosporin. Eugster C. H., Linner E., Trivedi A. H., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 3, 690—698 (нем.)

Конденсацией цитронеллаля (**I**) с ацетоном (**II**) синтезируют (4,8-диметилнонадиен-1,7-ил-1)-метилкетон (**III**). Р-ция **III** с пропаргилбромидом (**IV**) приводит к 4,8,12-триметилтридекадиен-5,11-ин-1-олу-4 (**V**), дегидратацией которого получают 4,8,12-триметилтридекатриен-3,5,11-ин-1 (**VI**). Конденсацией Li-замещ. **VI** с Δ^4-октендионом-2,7 (**VII**) приготовляют диол (**VIII**), который частичным гидрированием над Pd с последующей дегидратацией переводят в 6,7,6′,7′-тетрагидроликопин (**IX**). Последний обладает одинаковым УФ-спектром с природным нейроспорином (**X**) (Haxo F., Arch. Biochemistry, 1949, **20**, 400) и, вероятно, является изомером. **IX** очень быстро изменяется на свету. Ранее показано (РЖХимБх, 1955, 3195), что ζ-каротин (**XI**) при дегидрировании с N-бромсукцинимидом переходит в **X**. На основании близких отношений **IX** и **X** авторы приписывают **XI** ф-лу $[CH_3C(CH_3){=}CHCH_2\text{-}CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2C(CH_3) = CHCH = CHC\cdot\cdot(CH_3) = CHCH{=}]_2$. С очень плохим выходом **IX** синтезируют другим путем: р-ция Mg-производного **V** с **VII** приводит к тетраолу (**XII**), который после частичного гидрирования и дегидратации дает **IX**. 120 *г* **I** и 180 *г* **II** встряхивают (50 час., 20°) в 900 *мл* 1%-ного р-ра KOH. Эфиром извлекают 143 *г* смеси (1 : 1) **III** с (2-окси-4,8-диметилнонен-7-ил-1)-метилкетоном, которую кипятят 3 часа с 120 *мл* $(CH_3CO)_2O$. Выделяют 65 *г* **III**, т. кип. 85—88°/0,06 *мм*. Р-ция 20 *г* **III** и 12,1 *г* **IV** в эфире в присутствии 6,7 *г* Zn приводит к **V**, выход 66%, т. кип. 82—84°/0,05 *мм*. **V** дегидратируют кипя-

чением с n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6 и продукт хроматографируют на Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают VI, выход 30%, т. кип. 70—75°/0,03 *мм*. 14 *г* VI обрабатывают (—10°) в эфире $н$-C_4H_9Li, а затем прибавляют р-р 4 *г* VII в толуоле, кипятят 2 часа и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-эфир вымывают 4,296 *г* VIII, который при гидрировании в C_6H_6 над катализатором Линдлара переходит в этиленовый диол. Последний дегидратируют n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6, а затем хроматографируют на Al_2O_3. Выделяют 37 *мг* IX, т. пл. 104—107° (из бзл.-CH_3OH и CS_2-*изо*-C_3H_7OH). 15 *г* V обрабатывают в эфире C_2H_5MgBr, а затем прибавляют р-р 3,15 *г* VII в смеси эфира с толуолом. После кипячения (3 часа) выделяют 18,6 *г* технич. XII, который очищают хроматографированием на Al_2O_3 и норите. Частичное гидрирование XII (1,8 *г*) над 5%-ным $Pd/CaCO_3$ или $Pd.BaSO_4$ с последующей дегидратацией (n-$CH_3C_6H_4SO_3H$, кипячение в толуоле) и хроматографированием на Al_2O_3 приводит к IX (9 *мг*). Приведены УФ-спектры III, VI, VIII, IX и X и 5,6-дигидро-α-каротина. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1957, 4552. Г. Сегаль

11861. Синтез производных группы витамина B_6 и жирных кислот с длинными цепями. Сакураги, Куммеров (The synthesis of long chain fatty acid derivatives of the vitamin B_6 group. Sakuragi Taketami, Kummerow Fred A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 4, 839—842 (англ.)

Действием RCOCl на хлоргидрат витамина в $CHCl_3$+ + C_5H_5N (4—48 час.) получены из пиридоксина (I) трипальмитат, выход 71,4%, т. пл. 72—74° (из *изо*-C_3H_7OH); трилинолеат, выход 65,2%, жидкость; триоктаноат, жидкость; тридеканоат, т. пл. 47,5—48,5° (из CH_3OH); из пиридоксаля (II) — дипальмитат (III), выход 77,7%, т. пл. 74° (из сп.); из пиридоксамина — трипальмитат (IV), выход 53,1%, т. пл. 102—103° (из сп.); из 4-дезоксипиридоксина — дипальмитат, выход 95,9%, т. пл. 59,5—61° (из сп.). 200 *мг* III кипятилось с 2 *г* Zn-пыли в 100 *мл* спирта (2 часа), выход 3,5-дипальмитата I 24,9%, т. пл. 58—61° (из сп.). Р-р 5 *мл* *изо*-$C_5H_{11}ONO$ и 150 *мг* IV в 10 *мл* лед. CH_3COOH кипятился 30 мин., выход дипальмитата I 35 *мг*, т. пл. 56,5—60° (из 70%-ного сп.), содержит монопальмитат I. Моноэтилацеталь 3-монопальмитата II синтезирован из 230 *мг* хлоргидрата моноацеталя II и 500 *мг* $C_{15}H_{31}COCl$ (V), выход 46,1%, т. пл. 56—57° (из 60%-ного сп.). Кипячением 100 *мг* последнего в 7 *мл* спирта + 3 *мл* 40%-ной HBr (к-ты) (10 мин.) получен бромгидрат 3-монопальмитата II, выход 66,9%, т. пл. 132°. Продукт р-ции из 300 *мг* хлоргидрата изопропилиден-I и 500 *мг* V растворен в ацетоне, содержащем сухой HCl (газ); после добавления петр. эфира выход хлоргидрата 5-монопальмитата изопропилиденпиридоксина (VI) 30,9%, т. пл. 132,5—133,5°. 1 *г* VI кипятили в 20 *мл* спирта + 10 *мл* воды + 2 *мл* 4%-ной HBr (к-ты) (10 мин.), выход 5-монопальмитата I 91,5%, т. пл. 72—76° (из ацетона + вода). При гидролизе VI кипячением в 65%-ном спирте, содержащем 4,5% HCl (20 мин.), образуется хлоргидрат I, кипячением 800 *мг* которого в 20 *мл* 48%-ной HBr (10 мин.) получено 800 *мг* бромгидрата 2-метил-3-окси-4,5-ди-(бромметил)-пиридина, т. пл. 225-226° (разл.). Из 700 *мг* последнего с 20 *мл* $CHCl_3$, 570 *мг* V и 3 *мл* C_5H_5N (12 час., ~ 20°) образуется 2,4,5-триметил-3-пальмитоксипиридин-4α, 5α,-*бис*-(пиридинийбромид), выход 94,2%, т. пл. 146° (из CH_3OH и смеси CH_3OH-ацетон-петр. эф.). УФ-спектры полученных в-в (в эф.) почти идентичны (приведены данные). Б. Токарев

11862. Изучение саркомицина. Реакция с диазометаном. Уитли, Холдридж, Уолш (Studies on sarkomycin. Reaction with diasomethane. Wheatley William B., Holdrege Charles T., Walsh Lois), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 4, 485—486 (англ.)

Установлено, что 2-метилен-3-оксоциклопентанкарбоновая к-та (I), являющаяся активным началом антибиотика саркомицина (РЖХим, 1956, 50907), с CH_2N_2 образует эфир пиразолина (II), который при нагревании теряет N_2 и превращается в $CH_3CH = C — CO — CH_2$-$CH_2CHCOOCH_3$ (III). При озонировании III образуется CH_3CHO (I дает CH_2O). Аналогично к-те I присоединяет CH_2N_2 к — C = C-связи и к-та CH_2=C(COOH) — CH_2COOH (IV), которая дает при этом CH_2CH= = NNHC($COOCH_3$) — CH_2COOCH_3 (V). 14 *л* метилизобутилкетонового концентрата (см. ссылку), содержащего 60 *г* саркомицина, экстрагируют водой (2 раза по 3,5 *л*; pH 6,0). Экстракты слегка выпаривают для удаления р-рителя, затем подкисляют H_3PO_4 до pH 3,0. Водн. фазу экстрагируют эфиром (всего 6 *л*), вытяжку сушат, делят на 2 части и каждую половину добавляют при 0° по каплям к CH_2N_2 (из 0,5 моля N-нитрозометилмочевины (VI)), оставляют на 12 час., получают 60 *г* неочищ. II. В р-р 2 *г* II в эфире пропускают избыток HCl (газа). Выделяется хлоргидрат II, выход 0,19 *г*, т. пл. 126—127° (разл.; из CH_3OH-эф.). Нагреванием II до 110° получают III, выход 60%, т. кип. 73—78°/ /1,5 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 139—141° (из CH_3OH). 8,2 *г* IV медленно добавляют к эфирному р-ру CH_2N_2 (из 31 *г* VI). Отгоняют диметиловый эфир IV до 145°/15 *мм*. Остаток от перегонки (4,4 *г*) в 50 *мл* эфира обрабатывают HCl (газом) и получают 3 *г* хлоргидрата V, т. пл. 145° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH). Г. Челпанова

11863. Гризеовиридин. Часть I. Эймс, Боуман, Кавалла, Эванс. Часть II. Эймс, Боуман (Griseoviridin. Part I. Ames D. E., Bowman R. E., Cavalla J. F., Evans D. D. Part II. Ames D., Bowman R. E.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4260—4263; 4264—4270 (англ.)

Часть I. Исследован антибиотик гризеовиридин $C_{22}H_{29}O_7N_3S$ (I), выделенный из культур *Streptomyces griseus*, т. пл. 228—230° (из пиридина, высушен при 120° (0,1 *мм*)); из CH_3OH кристаллизуется с 0,5 моля CH_3OH, т. пл. 160 (разл.), $[\alpha]^{27} D$ — 237° (*c* 0,5; CH_3OH), при т-ре ниже 30° выделяется другая кристаллич. форма с более высоким содержанием р-рителя. Ф-лы подтверждены рентгенографически и методом изотермич. перегонки. I содержит одну C — CH_3-группу, не содержит SH-, OCH_3- и CH_3N-групп, активного H по Церевитинову найдено 1,07%; с $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (16 час., ~20°) I образует диацетат (II), т. пл. 137—140° (разл.; из CH_3OH-эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{27} D$ — 230° (*c* 0,44; CH_3OH). Перхлорат II, $C_{26}H_{33}O_9N_3S \cdot HClO_4$ (III), т. разл. > 170°, $[\alpha] D$ — 188° (*c* 0,19%; диметилформамид), pK_0 (в 50%-ном CH_3OH) 6,25, расходуется 2 *экв* щелочи. Гидрированием II в этилацетате с 5%-ным $Pd / SrCO_3$ получен диацетат гексагидрогризеовиридина, $C_{26}H_{39}O_9N_3S$ (IV), т. пл. 213—214° (из CH_3OH-эф. и CH_3OH). При окислении II расходуется 2 моля надбензойной к-ты и образуется аморфное в-во, по-видимому, окисляется диеновая система. Метилированием 650 *мг* I (CH_2N_2 в CH_3OH, 3 часа) получено в-во $C_{23}H_{31}O_7N_3S$ (V), выход 100 *мг*, т. пл. 262—264° (разл. из CH_3OH), содержит 2 C — CH_3-группы. При щел. гидролизе I, IV и продукта окисления I образуются 1 моль NH_3, $^1/_3$ моля H_2S (при подкислении), а также CH_3COOH. Приведены данные УФ-спектров I, II, III, V; ИК-спектров I, II, III, IV, V.

Часть II. Проведены опыты обессеривания, гидролиза

к-той и озонирования **I** и его производных. При обессеривании молекула **I** не расщепляется. Предложены структуры частей молекулы **I**: — CONHC (CO) SCH_2CH (NH) CO— (вероятно, в виде цикла) и $CH_3CH(O—) CH_2CH = C<$. Спирт. р-р 3,75 *г* **I** гидрирован в присутствии скелетного Ni (~20°, затем кипячение, 3 часа), получен октагидродетиогризеовиридин $C_{22}H_{39}O_7N_3$ (**VI**), выход (неочищ.) 0,68 *г*, т. пл. 190—192° (из CH_3OH-этилметилкетона), $[\alpha]^{20} D - 32°$ (*c* 0,5; CH_3OH). Аналогично из 7 *г* **II** (предварительно гидрированного 5%-ным Pd / $SrCO_3$ или негидрированного) и скелетного Ni в этилацетате получен диацетат **VI** $C_{26}H_{43}O_9N_3$ (**VII**), выход (неочищ.) 5,1 *г*, т. пл. 213—215° (из этилацетата-петр. эф. + немного $(CH_3CO)_2O$), $[\alpha]^{27} D - 34°$ (*c* 0,15; CH_3OH). После гидролиза **VII** (6 н. HCl, кипячение, 15 час.) выделены CH_3CHO и D-α-аланин (**VIII**). Из **I** при гидролизе образуются серин (**IX**), цистин (**X**) и в-во, дающее динитрофенилгидразон $C_{14}H_{14}O_7N_4$ (**XI**), т. пл. 220—222° (разл.; из CH_3OH), а из эпоксиацетата **I** (**XII**) глиоксаль и кротоновый альдегид (**XIII**). Восстановлением **I** P + HJ (к-та) (кипячение 5 час.) получены **VIII** и **X**. Р-р 3 *г* **I** в 30 *мл* конц. HCl упарен в вакууме, выделено 2,1 *г* хлоргидрата **I** $C_{22}H_{29}O_7N_3S \cdot 1{,}09\ HCl$ (**XIV**), т. пл. 180° (разл., из эф.-CH_3OH). При гидрировании 1 *г* **XIV** в спирте 10%-ным Pd / C (4 часа) поглощается 3 моля H_2, выделено 0,15 *г* в-ва (**XV**) $C_{21}H_{33}O_6N_3S$ или $C_{23}H_{35}O_7N_3S$, т. пл. 247—248° (из CH_3OH). При р-ции 0,5 *г* **XIV** нейтрализован 2 *мл* 1 н. NaOH с 0,3 *г* *п*-фенилфенацилбромида в спирте (кипячение 30 мин.), выделено в-во $C_{35}H_{37}O_8N_3S$ (**XVI**), т. пл. 288—289° (из хлф.-сп.). Изучено озонирование **I**, его ацетата, **IV**, **XII** и **XIV**; при этом **XIII** образуется лишь после кипячения продуктов озонирования с водой. При окислении **I** $Ba(MnO_4)_2$ + + NaOH образуются HCHO, CH_3CHO и **XIII**. Приведены данные ИК-спектров **I**, его ацетата, **IV**, **VI**, **VII**, **XI**, **XII**, **XIV**, **XV**, **XVI**, продукта из **I** + CH_2N_2 и перхлората **II**; УФ-спектров **VII**, **XI** и **XV**. А. Лютенберг

11864. Синтез замещенных пенициллинов и простых структурных аналогов. IX. Производные 4-карбокси-5,5-диметилтиазолидин-α-фталимидоуксусной-2 кислоты. X. Циклизация 4-карбометокси-5,5-диметилтиазолидин-(α-фталимидо)-уксусной-2-кислоты в метиловый эфир 6-фталимидопенициллановой кислоты. XI. Метиловый эфир-6-бензилсульфамидопенициллановой кислоты. Ш и х а н, К р у к ш а н к (The synthesis of substituted penicillins and simpler structural analogs. IX. 4-carboxy-5,5-dimethyl-α-phthalimido-2-thiazolidineacetic acid derivatives. X. The cyclization of 4-carbomethoxy-5,5-dimethyl-α-phthalimido-2-thiazolidineacetic acid to methyl 6-phthalimidopenicillanate. XI. Methyl 6-benzylsulfonamidopenicillanate. S h e e h a n J o h n C., C r u i c k s h a n k P h i l i p A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3677—3680; 3680—3683; 3683—3686 (англ.)

Сообщение IX. Конденсацией хлоргидрата DL-пеницилламина (**I**) с эфиром α-оксиметиленфталимидоуксусной к-ты $C_6H_4(CO)_2NC(=CHOH)COOC(CH_3)_3$ (**II**) получена тиазолидинкарбоновая к-та (**III**), которая с CH_2N_2 дает метиловый эфир (**IV**), выделенный в виде 2 (из 4 возможных) стереоизомеров; γ-**IV** (главный продукт) и α-**IV**, соответствующий по конфигурации эфиру пенициллоиновой к-ты из пенициллина G (The chemistry of penicillin, 1949, 535). γ-**IV** при нагревании в $(C_2H_5)_3N$ изомеризуется в α-**IV**. При обработке α- и γ-**IV** сухим HCl в CH_3NO_2 при 0° отщепляется $C(CH_3)_3$-группа; при этом образуются соответствующие к-ты (**V**), которые при повышении т-ры до 30—90° изомеризуются в β-**V**. Показано, что ИК-спектр диметилового эфира DL-бензилпенициллоиновой к-ты (α-**VI**), полученного серией р-ций из α-**V**, идентичен со спектром диметилового эфира D-α-бензилпенициллоиновой к-ты, в то время как спектр γ-**IV**, полученного из γ-**V**, значительно отличается в области 7—11 μ.

III R = H, R′ = $C(CH_3)_3$, R″ = $C_6H_4(CO)_2N$—;
IV R = CH_3, R′ = $C(CH_3)_3$, R″ = $C_6H_4(CO)_2N$—;
V R = CH_3, R′ = H, R″ = $C_6H_4(CO)_2N$—;
VI R = R′ = CH_3, R″ = $NHCOCH_2C_6H_5$;
X R = R′ = CH_3, R″ = $NH_2 \cdot HCl$

$(CH_3)_2C$—S
ROOC—CH—NH⟩CH—CHR″—COOR′

К р-ру 0,156 моля **II** в 300 *мл* теплого спирта прибавляют р-р 0,156 моля **I** и 0,235 моля $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 300 *мл* воды и через 24 часа получают 36,5 *г* **III**, т. пл. 185—186° (разл., из разб. ацетона). В маточный р-р порциями в течение 3 дней добавляют 400 *мл* воды и получают 15 *г* **III**, т. пл. 180° (разл.). Из 36,5 *г* **III** в 450 *мл* диоксана и избытка эфир. р-ра CH_2N_2 получают 27,7 *г* γ-**IV**, т. пл. 119—122° (из сп.). Аналогично из 2-ой порции (15 *г*) получают 8,2 *г* α-**IV**, т. пл. 176—176,5° (из сп.). Из объединенных маточных р-ров выделяют еще 10,4 *г* γ-**IV**. 40 *г* γ-**IV** в 400 *мл* $(C_2H_5)_3N$ (кипячение в атмосфере N_2 13 час.) дают 14 *г* кристаллич. α-**IV**. Р-р 13 *г* **IV** и 1,88 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ (**VII**) в 200 *мл* диоксана оставляют на 20 час., избыток **VII** удаляют испарением в вакууме при —70° (лиофилизация), остаток встряхивают с 190 *мл* 0,2 н. HCl 2 часа, выдерживают при 0° 1 час, отфильтровывают фталгидразид (выход 100%) и фильтрат лиофилизуют, получают хлоргидрат третичного бутилового эфира 4-карбметокси-5,5-диметилтиазолидин-(α-амино)-уксусной-2 к-ты (**VIII**), выход α-**VIII** [из α-**IV**, 91%, т. пл. 174,5° (разл., из CH_3OH-эф.). выход γ-**VIII** (из γ-**IV**) 72,4%, т. пл. 166—169° (разл.) В р-р 5 *г* α-**IV** в 50 *мл* CH_3NO_2 при 0° пропускают 10—12 мин. сухого HCl, выдерживают 2 часа и прибавляют 100 *мл* абс. эфира, выход хлоргидрата α-**V** 96%, т. пл. 122—124° (разл.); выход хлоргидрата γ-**V**, (из γ-**IV**, 5 мин.) 93%, т. пл. 165—168° (погружают в баню при 130°). При проведении р-ции при 73—76° (5 мин.) из γ-**IV** получают хлоргидрат β-**V**, выход 90%, т. пл. 158,5° (разл., погружают в баню при 130°). Из α-**IV** (80°, 6 мин.) выход 60%. Повышение т-ры до 85° приводит к образованию хлоргидрата 2-фталимидометил-4-карбметокси-5,5-диметилтиазолидина, т. пл. основания 166—167° (из сп.). Из хлоргидратов α-, β- и γ-**V** и эфир. р-ра CH_2N_2 получают метиловые эфиры-**V** (**IX**), выход α-**IX** 70%, т. пл 161—162° (из CH_3OH); выход β-**IX** 84%, т. пл. 137—138° (из CH_3OH); выход γ-**IX** 71%, т. пл. 151,5—152° (из CH_3OH) идентичен с полученным ранее (см. ссылку) из $C_6H_4(CO)_2NC(=CHOH)COOCH_3$ и основанием **I**. Фталоильные группы в α- и γ-**IX** удалены с помощью **VII** (разложение 0,01 н. HCl), получены хлоргидраты (**X**); выход α-**X** 79%, т. пл. 154—155° (из CH_3OH-эф.); выход γ-**X** 65%, т. пл. 128—130° (из CH_3OH-эф.). К смеси 0,31 α-**X**, 0,201 *г* $(C_2H_5)_3N$ и 20 *мл* CH_2Cl_2 при охлаждении (снег — соль) прибавляют 0,155 *г* $C_6H_5CH_2COCl$ в 10 *мл* CH_2Cl_2 и получают α-**VI**, выход 86%, т. пл. 140—141° (из ацетона-гексана); аналогично получают γ-**VI**, выход 63%, т. пл. 132—133,5°.

Сообщение X. Показано, что β-изомер хлоргидрата 4-карбметокси-5,5-диметилтиазолидин-(α-фталимида)-уксусной-2 к-ты (β-**I**) (см. ф-лу **V** в сообщении IX) при обработке $SOCl_2$ или $POCl_3$ в определенных условиях циклизуется с выходом ~30% в метиловый эфир 6-фталимидопенициллановой к-ты (**IIа**), содержащий конденсированную тиазолидин-β-лактамную группировку эфира бензилпенициллина (**IIб**). Изомерные α- и γ-**I**, видимо, вследствие стерич. препятствий, не образуют **IIа**. При кипячении α-, β- или γ-**I** с $POCl_3$ в C_6H_6 получается одно и то же производное тетрагидротиазепина-1,4 $CONHCH(COOCH_3)C(CH_3)_2SCH=CN(CO)_2C_6H_4$ (**III**). Попытки удалить фталоильную группу из **IIа**, сохранив β-лактамное кольцо, не увенчались успехом; после дей-

ствия гидразингидрата удается выделить только гидразид $SC(CH_3)_2CH(COOCH_3)NH—CHCH(NH_2\cdot HCl)CONHNH_2$ (IV). Смесь 0,6 ммоля β-I, 5 *мл* $SOCl_2$ в р-рителе кипятят до растворения осадка, упаривают в вакууме, прибавляют 10 *мл* лед. CH_3COOH и 0,375 *г* $KMnO_4$ и через 30 мин. 30%-ную H_2O_2 и затем воду, получают сульфон IIа, выход в C_6H_6 26%, в $CHCl_3$ или CH_2Cl_2 36%, т. пл. 200—201° (разл.; из разб. ацетона). 8 *г* β-I в 120 *мл* чистого $SOCl_2$ и 400 *мл* CH_2Cl_2 кипятят 4 часа, упаривают в вакууме и р-р остатка в CH_2Cl_2 быстро промывают 5%-ным $NaHCO_3$, 3 н. HCl и водой, получают IIа, выход 28,8%, т. пл. 173—173,5° (из ацетона-эф.-гексана). 8,2 *г* β-I прибавляют к смеси 100 *мл* $POCl_3$ и 460 *мл* C_6H_6, кипятят 40 мин., упаривают в вакууме, остаток растирают с толуолом, растворяют в CH_2Cl_2, промывают р-р, упаривают и кристаллизуют из ацетона (0°, 16 час.), выход 3,98 *г* смеси кристаллов; растворимых в C_6H_6 IIа, выход 17%, и нерастворимых III, выход 33,6%, т. пл. 237—237,5° (разл.; из ацетона-эф.). Выход из α-I 42%, из γ-I 60%. К 0,18 *г* IIа в 10 *мл* диоксана прибавляют 2 *экв* гидразина в диоксане, оставляют на 16 час. при ~20°, лиофилизуют, разлагают 5,4 *мл* 0,1 н. HCl и фильтрат лиофилизуют, получают IV, выход 74%, т. пл. 151—152° (разл.; из CH_3OH-эф.). Приведены кривые ИК-спектров IIа, сульфона IIа и III, а также кривая УФ-спектра III.

IIа R=$NHCO_2C_6H_5$
IIб R=$NHCOCH_2C_6H_5$

Сообщение XI. Стереоизомеры замещ. тиазолидинуксусной к-ты $SC(CH_3)_2CH(COOCH_3)NH(HCl)CHCH(COOH)\cdot NHSO_2CH_2C_6H_5$ (α-I, β-I) при обработке $SOCl_2$ в CH_2Cl_2 циклизуются в метиловые эфиры 6-бензилсульфамидопенициллановой к-ты (α-II, β-II) (см. предыдущий реф. ф-ла IIR = $NHSO_2CH_2C_6H_5$), при этом наряду с α-II образуется 2,2-диметил-3-карбометокси-5-кето-6-бензилсульфамидо-2,3,4,5-тетрагидротиазепин-1,4 (III). Один из изомеров II является по конфигурации сульфонильным аналогом бензилпенициллина, следовательно, наличие сульфонильной блокирующей группы препятствует азлактонизации I, обычной для пенициллоиновых к-т. Строение II, их сульфонов и III подтверждено ИК-спектрами (приведены кривые). К р-ру 0,0146 моля хлоргидрата α-или γ-изомера третичного бутилового эфира 4-карбметокси-5,5-диметилтиазолидин-(α-амино)-уксусной-2 к-ты и 0,03 моля $(C_2H_5)_3N$ в 75 *мл* CH_2Cl_2 при 0° прибавляют р-р 0,0154 моля $C_6H_5CH_2SO_2Cl$ в 25 *мл* CH_2Cl_2, через 12 час. промывают водой, сушат и упаривают в вакууме, получают третичный бутиловый эфир основания I (IV), выход α-IV 71,5%, т. пл. 153,5—155° (из сп.), выход γ-IV 53%, т. пл. 138—139,5° (из разб. сп.). Через р-р 4,4 *г* α-IV в 25 *мл* чистого CH_3NO_2 пропускают (0°, 5—6 мин.) сухой HCl, выдерживают 10 час., прибавляют 50 *мл* эфира и отфильтровывают α-I, выход 87%, т. пл. 141,5—142,5° (разл.). γ-IV в этих условиях изомеризуется с образованием β-I, выход 83,5%, т. пл. 153—154° (разл.); β-I получается из α-IV только при 73—75° (выход 53%). Суспензию 1,67 *г* α-I в смеси 25 *мл* очищ. $SOCl_2$ и 75 *мл* CH_2Cl_2 кипятят 105 мин., упаривают при 40° в вакууме под конец с C_6H_6, промывают р-ром $NaHCO_3$, растворяют в 10 *мл* C_6H_6, через 1 час (~20°) получают III, выход 23%, т. пл. 214—215° (разл.); приведена кривая УФ-спектра. Маточный р-р пропускают через 6 *г* Al_2O_3 и вымывают C_6H_6, получают α-II, выход 43%, т. пл. 130—131,5° (из ацетона-петр. эф.); активность против *D. pneumoniae* (на мышах) 7 *ед/мг*. Окисление неочищ. α-II $KMnO_4$ в 80%-ной CH_3COOH приводит к сульфону, выход 51%, т. пл. 214—215° (разл.; из разб. ацетона). Из β-I получают β-II при охлаждении C_6H_6-р-ра (без хроматографии), выход 46%, т. пл. 128,5—130° (из ацетона-эф.-петр. эф.); изомерный III при этом не образуется. Сульфон β-II, выход 59%, т. пл. 159,5—160° (из разб. ацетона). Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 14099. Б. Дубинин

11865. **Синтезы α-аминокислот. VII. Синтез анилидов α-амино-β-оксимасляной кислоты. Эрхарт, Хенниг** (Synthesen von α-Aminosäuren. VII. Mitteilung: Synthesen von α-Amino-β-hydroxy-butter-säure-aniliden. Ehrhart Gustav, Hennig Ingeborg), Chem. Ber., 1956, 89, № 6, 1568—1573 (нем.)

Каталитическое гидрирование анилидов α-оксиминоацетоуксусной к-ты до анилидов α-амино-β-оксимасляной к-ты протекает с лучшими результатами при наличии заместителей у амидного азота. В случае свободной CO—NH-группировки выходы значительно снижаются. Оксиаминосоединения обладают различной окраской, что объясняется различной электронной конфигурацией амидной группы. Авторы считают, что в тех случаях, когда при образовании двойной связи в амидной группе за счет сдвига электронов ($RC(O^-)=$ $=N^+HR$) образуется конъюгированная система, окраска соединения глубже. Наличие заместителя, затрудняющего конъюгацию, является причиной отсутствия окраски. Для изучения причин окраски синтезирован ряд анилидов производных пиррола и дигидропиразина. Р-р 191 *г* N-метиланилида ацетоуксусной к-ты (полученного из 1,2 моля дикетена и 1 моля метиланилина в C_6H_6) в 380 *мл* лед. CH_3COOH нитрозируют р-ром 76 *г* $NaNO_2$ в воде при 20°, получают 180 *г* N-метиланилида α-оксиминоацетоуксусной к-ты (I), т. пл. 181—182° (для очистки растворяют в разб. NaOH и высаживают H_2SO_4). Аналогично получены анилиды α-оксиминоацетоуксусной к-ты: N-этиланилид (II), т. пл. 193—194°; *n*-хлоранилид, т. пл. 170—171°; *n*-фенетидид (III), т. пл. 119—120°; N-метил-*n*-фенетидид (IV), т. пл. 151—152°. 41,5 *г* анилида α-оксиминоацетоуксусной к-ты растворяют в 500 *мл* 85%-ного CH_3OH и гидрируют над Ni-катализатором на кизельгуре или над скелетным Ni при 100 *ат* и 90—95°. Фильтруют, упаривают в вакууме досуха, остаток растирают с 2 н. HCl, фильтруют, подщелачивают NaOH. Выход анилида α-амино-β-оксимасляной к-ты 21%, т. пл. 104 (из C_6H_6 + петр. эф.). Аналогично получают следующие анилиды α-амино-β-оксимасляной к-ты (в скобках даны выход в % и т. пл. в °С): из I N-метиланилид (96, 128), из II N-этиланилид (92, 121—122), из III *n*-фенетидид (50, 116—117); хлоргидрат, т. пл. 161—162°; из IV N-метил-*n*-фенетидид (97, 155°). Для получения производных пиррола эквимолекулярные кол-ва анилида ацетоуксусной к-ты и анилида α-оксиминоацетоуксусной к-ты растворяют в 98%-ной CH_3COOH, добавляют порциями 3—4-кратное (от теории) кол-во цинковой пыли, кипятят 10 мин., выливают в ледяную воду, экстрагируют CH_2Cl_2, промывают 2 н. HCl и упаривают в вакууме. Остаток растирают со спиртом. Получены следующие дианилиды 3,5-диметил-пиррол-2,4-дикарбоновой к-ты: ди-N-метиланилид, т. пл. 200° (из диметилформамида); ди-N-этиланилид с т. пл. 124—126° (из сп.); ди-*n*-фенетидид, т. пл. 228—230° (из диметилформамида); ди-N-метил-*n*-фенетидид, т. пл. 170° (из сп.), ди-*n*-хлоранилид, т. пл. 288—290° (из диметилформамида + вода). Для получения производных пиразина к р-ру анилида α-оксиминоацетоуксусной к-ты в лед. CH_3COOH добавляют избыток Zn-пыли, кипятят 15 мин., выливают в ледяную воду и обрабатывают как и производные пиррола. Получены следующие дианилиды 2,5-диметил-1,4-дигидропиразин-3,6-дикарбоновой к-ты: ди-N-метиланилид, т. пл. 184° (из сп.); ди-N-этиланилид, т. пл. 164° (из сп.); ди-*n*-фенетидид, т. пл. 211—213° (из диметилформамида), ди-N-метил-*n*-фенетидид, т. пл. 187—188° (из сп.); ди-*n*-хлоранилид разлагается около ~300° (из

$HCON(CH_3)_2$). Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 47110.
Е. Чаман

11866. Об активированных эфирах. VI. Тетрагидропиранилпроизводные аминокислот и их превращения. Излен, Швицер (Über aktivierte Ester. VI. Tetrahydro-pyranyl-Derivate von Aminosäuren und ihre Umsetzungen. Iselin B., Schwyzer R.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 57—64 (нем.; рез. англ.)

Эфиры, активированные тетрагидропираниловым остатком, реагируют с бензиламином менее энергично, чем эфиры, активированные CN-группой (см сообщение V, РЖХим, 1956, 54604 и 25820). Тетрагидропираниловые остатки удобно вводить в молекулу для защиты OH-группы, напр., при синтезе пептидов из серина или тирозина. Эфиры тетрагидропиран-2-олов обладают устойчивостью к щелочам и легко разрушаются к-тами. Суспензию 0,03 моля карбобензоксиглицина в 0,06 моля 2,3-дигидропирана смешивают с 0,3 *мл* 2 н. р-ра HCl в этилацетате. Через 24 часа приливают 20 *мл* эфира, осадок промывают эфиром, растворяют в этилацетате, промывают р-ром соды и упаривают. Выход тетрагидропиранилового эфира N-карбобензоксиглицина (**I**) 89%, т. пл. 96—98° (из ацетона + эф.). К р-ру 0,0025 моля **I** в 5 *мл* абс. этилацетата прибавляют 0,005 моля бензиламина (**II**). Через 5—24 часа фильтруют и кристаллизуют бензиламид карбобензоксиглицина (**III**) из эфира. Выход **III** 87%. 0,09 моля мелко растертого этилового эфира карбобензокси-*l*-тирозина вносят в смесь 0,18 моля дигидропирана и 0,9 *мл* 2 н. р-ра HCl в этилацетате при 35°. Через 3 часа разбавляют эфиром и экстрагируют 2 н. NaOH со льдом, промывают водой, сушат и упаривают в вакууме. Выход этилового эфира N-карбобензокси-*о*-тетрагидропиранил-*l*-тирозина (**IV**) 38,1 *г*, т. кип. 215—217°/0,03 *мм*, $[\alpha]^{24}D + 40 \pm 1°$ (*с* 4,11; в $CHCl_3$). В р-р 0,09 моля **IV** в 150 *мл* CH_3OH приливают 100 *мл* н. NaOH (22—24°), упаривают (30°), остаток растворяют в этилацетате, подкисляют 2 н. HCl, встряхивают трижды с 2 н. р-ром соды (70 *мл*). Из водн. р-ра в вакууме удаляют остатки этилацетата и при 0° приливают 100 *мл* 2 н. CH_3COOH. N-карбобензокси-о-тетрагидропиранил-*l*-тирозин (**V**) (выход 75%) разделяют на 2 стереоизомера (**Va**) и (**Vб**). Т. пл. **Va** 135—137° (из этилацетата), $[\alpha]^{22}D - 47 \pm 1°$ (*с* 3,89; в сп.), $-54 \pm 2°$ (*с* 1,87; в лед. CH_3COOH); **Vб**, т. пл. ~ 80° (из этилацетата), $[\alpha]^{23}D + 46 \pm 1°$ (*с* 4,91; в сп.). 0,03 моля **Va**, 0,04 моля триэтиламина (**VI**) и 0,06 моля хлорацетонитрила (**VII**) смешивают при 0°. Через 4 и 8 час. ~ 20°) добавляют по 0,01 моля **VI**. Через 24 часа разбавляют этилацетатом, фильтрат обрабатывают обычным способом. Выход цианметилового эфира N-карбобензокси-*о*-тетрагидропиранил-*l*-тирозина (**VIII**) 80%, т. пл. 92—94° (из ацетона + эф.), $[\alpha]^{22}D - 65 \pm 1°$ (*с* 3,80; в $CHCl_3$). Из **VIII** и **II** в этилацетате получают бензиламид N-карбобензокси-*о*-тетрагидропиранил-*l*-тирозина, выход 95%, т. пл. 146—147°, $[\alpha]^{22}D - 52 \pm 1°$ (*с* 4,29; в лед. CH_3COOH). Из 0,02 моля **VIII**, 0,02 моля этилового эфира *l*-изолейцина и 0,001 моля CH_3COOH в 15 *мл* абс. этилацетата через 4 дня (~ 20°) получают этиловый эфир N-карбобензокси-*о*-тетрагидропиранил-*l*-тирозил-*l*-изолейцина (**IX**), выход 81%, т. пл. 101—102° (из эф.), $[\alpha]^{21}D - 35 \pm 1°$ (*с* 4,75; в $CHCl_3$). Гидрированием **IX** над 10% Pd на угле в CH_3OH получают этиловый эфир *о*-тетрагидропиранил-*l*-тирозил-*l*-изолейцина в виде масла. Метиловый эфир карбобензокси-*d*,*l*-серина (**X**) получают из карбобензокси- *d*,*l*-серина и CH_2N_2. Т. кип. **X** 167—169°/0,01 *мм*. Смешивают 0,05 моля **X** и 0,1 моля дигидропирана с 0,5 *мл* 2 н. р-ра HCl в этилацетате, через 3 часа разбавляют эфиром, промывают р-ром соды и водой, упаривают в вакууме и получают метиловый эфир N-карбобензокси-*о*-тетрагидропиранил-*d*, *l*-серина (**XI**) в виде масла. 19 *г* **XI** растворяют в 50 *мл* CH_3OH и омыляют 15 мин. 55 *мл* 1 н. NaOH. Сгущают (30°), экстрагируют этилацетатом, подкисляют (0°), промывают водой, трижды 2 н. р-ром соды. Из водн. р-ра при подкислении 2 н. HCl при 0° выделяют масло, экстрагируют этилацетатом. После промывки, сушки и растирания с эфиром получают 2 изомера N-карбобензокси-*о*-тетрагидропиранил-*d*,*l*-серина (**XIIa** и **XIIб**). **XIIa**, т. пл. 125—126° (из эф.), и **XIIб** — масло. Из 0,02 моля **XIIa** (или **XIIб**), 0,02 моля **VI**, 0,04 моля **VII** получают, как описано выше, 2 изомера цианметилового эфира N-карбобензокси-*о*-тетрагидропиранил-*d*, *l*-серина (**XIIIa** и **XIIIб**). Из **XIIIa** и **II** получают бензиламид N-карбобензокси-*о*-тетрагидропиранил-*d*,*l*-серина (**XIVa**), выход 55%, т. пл. 117—119° (из ацетона + эф.). Из **XIIIб** и **II** получают бензиламид (**XIVб**) с т. пл. 117—119°, но депрессирующий с **XIVa**. При нагревании **XIVa** и **XIVб** в смеси спирта 2 н. HCl (5 мин.) получают один и тот же бензиламид N-карбобензокси-*d*, *l*-серина, выход 96%, т. пл. 139—140° (из ацетона + эф.).
Е. Чаман

11867. Лактам N-пирувоил-DL-фенилаланил-DL-пролина. О продукте термического разложения эрготамина. Гроб, Мейер (N-Pyruvoyl-DL-phenylalanyl-DL-prolin — lactam. Über das thermische Abbauprodukt von Ergotamin. Grob C. A., Meier W.), Helv. chim. acta, 1956, **38**, № 3, 776—783 (нем.; рез. англ.)

Синтезирован рацемич. лактам N-пирувоилфениланилпролина (**I**), который по бруттоформуле и ИК-спектру идентичен продукту термич разложения эрготамина (**II**). Основываясь на этом, авторы подвергают сомнению правильность структурной ф-лы, предложенной для **II** (Stoll A. и др., Helv. chim. acta, 1951, **34**, 1544). Использовать **I** для синтеза пептидной части молекулы эрготамина авторам не удалось. К р-ру 17 *г* карбобензоксифенилаланина в 180 *мл* абс. $CHCl_3$ порциями добавляют 14 *г* PCl_5, через 35 мин. (—5—0°) дважды встряхивают с 120 *мл* ледяной воды и вносят в смесь 200 *мл* р-ра $KHCO_3$ и р-ра 8,5 *г* метилового эфира пролина в 50 *мл* абс. $CHCl_3$, через 2 часа (0°) отделяют слой $CHCl_3$, промывают разб. р-ром соды, HCl и водой и упаривают. Остаток сушат в высоком вакууме, растворяют в 130 *мл* CH_3OH, добавляют 10 *мл* воды, 8 *мл* лед. CH_3COOH, гидрируют над 6,5 *г* 5%-ного Pd / $BaSO_4$. Через 14 час. фильтрат кипятят 2 часа, упаривают в вакууме, остаток растворяют в этилацетате и экстрагируют р-ром $KHCO_3$. Из сгущенного этилацетатного р-ра после добавления эфира получают лактам фенилаланилпролина с. т. пл. 148—150°. Для получения N-пирувоилфенилаланина (**III**) 77 *г* α,α-диацетиламинопропионилфенилаланина нагревают с 520 *мл* 1 н. HCl 30 мин. при 110° (в бане) и 70 мин. при 110—115°, экстрагируют эфиром (4 × 100), промывают водой, сушат и оставляют стоять, фильтрат упаривают и остаток (масло) перегоняют при 80—90°/ /11 *мм*. Масло растворяют в эфире и выкристаллизовывают **III** петр. эфиром. Выход **III** 62%, т. пл. 93,5—94°. Р-р 14 *г* **III** в 300 *мл* абс. $CHCl_3$ смешивают с 14 *г* PCl_5 при (—10°, 15 мин.). Через 15 мин. быстро встряхивают с 400 *мл* ледяной воды и смешивают при охлаждении с 75 *г* $KHCO_3$, 300 *мл* H_2O, 40 *мл* $CHCl_3$ и 11 *г* хлоргидрата метилового эфира пролина, оставляют на 2 часа при 0° и 1 час при ~ 20°, хлороформный р-р отделяют, промывают HCl и насыщ. р-ром NaCl упаривают и остаток смешивают с эфиром. Выход метилового эфира N-пирувоилфенилаланинпролина (**IV**) 40,4%, т. пл. 162—163° (из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 347 *мμ*, lg ε 1,25, перегиб при 245 *мμ*, lg ε 3,2; оксим **IV**, т. пл. 115—116° (из этилацетата + петр. эф.). Аналогично из **III** получают *n*-толуидид с выходом 47%, т. пл. 192—193° (из изопропилового сп.). Р-р 7,6 *г* **IV** в 40 *мл* диоксана и 150 *мл* 1 н. HCl нагревают 1 час при 120°, нейтрализуют 10 *г* $KHCO_3$, кристаллы отфильтровывают, растворяют в р-ре

$KHCO_3$, р-р подкисляют H_2SO_4 и экстрагируют $CHCl_3$. Выход N-пирувоилфенилаланилпролина (**V**) 52%, т. пл. 204—205° (из изопропилового сп.), $\lambda_{макс}$ — 347 *мμ*, lg ε — 1,24, перегиб 245 *мμ*, lg ε — 3,2. **V** при стоянии в щел. р-ре (20°, 20 мин.) изомеризуется в к-ту с т. пл. 179—180° (из CH_3OH + этилацетат). 2 *г* **V**, 0, 6 *г* безводн. CH_3COONa и 16 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час на водяной бане, р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в $CHCl_3$, промывают ледяным р-ром $KHCO_3$, водой и упаривают. Выход моногидрата **I** 70%, т. пл. 122—123° (из этилацетата). После возгонки при 100—110°/0,01 *мм* т. пл. **I** 157—158°. При кипячении **I** с водой (1 час) отщепляется пировиноградная к-та (**VI**). Нагреванием **I** с р-ром 0,1 н. NaOH (5 мин.) получают **VI** и лактам фенилаланилпролина (**VII**) с выходом 52%, т. пл. 148—150°. При кипячении **I** с CH_3OH получают метиловый эфир **VI** и **VII**. При пропускании NH_3 в р-р **I** в CH_2Cl_2 получают **VII** и амид **VI**, а при нагревании **I** с *n*-толуидином получают только **VII**. Е. Чаман

11868. О некоторых соединениях, близких триптофану, и о 4-цианиндолил-(3)-ацетонитриле. Х а р д е г г е р, К о р р о д и (Notiz über einige dem Tryptophan nahestehende Verbindungen und über das 4-Cyan-indolyl-(3)-acetonitril. H a r d e g g e r E., C o r r o d i H.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 3, 984—986 (нем.)

Этиловый эфир *d,l*-абрина (**I**) получен р-цией абрина **II** (N_α-метилтриптофана) с $POCl_3$ (**III**) в спирте; р-цией α,α-дикарбэтокси-N-ацетилтриптамина (**IV**) с **III** получен 1-метил-3,3-дикарбэтокси-3,4-дигидрогарман (**V**); из 4-цианграмина (**VI**) (через четвертичную соль) получен 4-цианиндолил-(3)-ацетонитрил (**VII**). К взвеси 5 *г* **II** в 200 *мл* спирта при охлаждении прибавляют 10 *г* **III**, кипятят 20 мин., сгущают в вакууме, остаток смешивают с льдом и р-ром K_2CO_3 и экстрагируют эфиром. Эфирный р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в 50 *мл* спирта и смешивают с конц. р-ром 2,5 *г* щавелевой к-ты, получают оксалат **I**, т. пл. 167° (из сп. + этилацетат). **I** выделяют, пропуская NH_3 во взвесь оксалата **I** в эфире, т. пл. 86—87° (из сп.). Пикрат **I**, т. пл. 159—160° (из CH_3OH), **I**·HBr, т. пл. 145—146° (из CH_3OH + этилацетат). 2 *г* **IV** кипятят 1,5 часа с 8 *мл* **III**, отгоняют **III** в вакууме, остаток смешивают с водой и подщелачивают NH_3. Выделяют **V**, т. пл. 147—149° (из CH_3OH). 1 *г* метилйодида **VI** добавляют к р-ру KCN, нагревают 1 час при 100°; получают **VII**, т. пл. 164—165° (из CH_3OH). Е. Чаман

11869. Дальнейшие синтезы α, γ-поли L-глутаминовой кислоты. Б р у к н е р, С е к е р к е, К о в а ч (Weitere Synthesen der α,γ-Poly-L-glutaminsäure. B r u c k n e r V., S z e k e r k e M., K o v á c s J.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 5, 107 (нем.)

Двумя новыми методами синтезирован метиловый полиэфир α,γ-поли-L-глутаминовой к-ты $H(NHCH\cdot(COOCH_3)CH_2CH_2CONHCH(CH_2CH_2COOCH_3))_n OH$ (**I**). По первому методу α, γ-диметиловый эфир γ-L-глутамил-L-глутаминовой к-ты $HNHCH(COOCH_3)CH_2CH_2CONHCH(CH_2CH_2COOCH)COOH$ (**II**) превращают в карбобензоксипроизводное (т. пл. 118°), затем в смешанный ангидрид $C_6H_5CH_2OCONHCH(COOCH_3)CH_2CH_2CONH\cdot CH(CH_2CH_2COOCH_3)COOCOOC_2H_5$, который действием C_6H_5SH превращают в тиоэфир $C_6H_5CH_2OCONHCH\cdot(COOCH_3)CH_2CH_2CONHCH(CH_2CH_2COOCH_3)COSC_6H_5$ (т.пл. 112°), бромгидрат которого при действии $(C_2H_5)_3N$ вступает в поликонденсацию с образованием **I**. По второму методу к р-ру **II** в диметилформамиде прибавляют дициклогексилкарбодиимид, нагревают на водяной бане, фильтрат упаривают в вакууме, осаждают метанолом дициклогексилмочевину, а затем эфиром **I**. Синтез **I** не сопровождается рацемизацией. Последний метод применен также для поликондесации других ди- и трипептидов со свободными амино- и карбоксильными группами. С. Аваева

11870. Новый синтез глутатиона. А м ь я р, Э м е с, В е л л ю з (Nouvelle synthèse du glutathion. A m i a r d G a s t o n, H e y m è s R e n é, V e l l u z L é o n), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 698—700 (франц.)

Описан синтез глутатиона, в котором применена трифенилметильная (тритильная) защита. Конденсацией S, N-дитритил-L-цистеина (**I**) с этиловым эфиром глицина в присутствии дициклогексилкарбодиимида (**II**) получают этиловый эфир S, N-дитритил-L-цистеинилглицина (**III**). Один тритил отщепляют действием HCl в водн. ацетоне (~20°) и получают этиловый эфир S-тритил-L-цистеинилглицина (**IV**). Конденсацией N-тритил-L-глутаминовой к-ты (**V**) и **IV** получают этиловый эфир N-тритил-γ-L-глутамил-S-тритил-L-цистеинилглицина (**VI**). Его омыляют и получают S, N-дитритилглутатион (**VII**). Детритилированием у S и N получают глутатион (**VIII**). Особенность метода заключается в избирательном удалении тритила с N и S. Тритил удаляется с N при нагревании с CH_3COOH или р-ром HCl в водн. ацетоне, а с S — р-ром HCl в $CHCl_3$ (0°) без значительной рацемизации. К 25 *г* хлоргидрата L-цистеина в 480 *мл* воды прибавляют (0°, N_2) 480 *мл* эфира и 80 *мл* $NH(C_2H_5)_2$, вводят 120 *г* $ClC(C_6H_5)_3$ (—5°) и 3 часа размешивают. Осадок экстрагируют $CHCl_3$, промывают водой, растворяют в спирте, прибавляют 1 *мл* $NH(C_2H_5)_2$ и добавлением эфира выделяют соль диэтиламина-1 (**IX**), выход 70%, $[\alpha]^{20}D + 71 \pm 1°$ (*c* 2; хлф.). Обрабатывают соль разб. HCl и выделяют **I**. При упаривании маточного р-ра от **IX**, при нагревании остатка в эфирн. р-ре с 50%-ной CH_3COOH получают S-тритил-L-цистеин, т. пл. 202—205° (из сп.), $[\alpha]^{20}D + 19° \pm 1°$ (*c* 2; 0,1 н. NaOH). 13,6 *г* **IX** растворяют в 40 *мл* CH_2Cl_2, добавляют 3 *г* хлоргидрата этилового эфира глицина и 5 *г* **II** (0°). Через 12 час. (~20°) фильтрат промывают разб. HCl и упаривают досуха. Выход неочищ. **III** 16 *г*. Его обрабатывают 40 *мл* ацетона и 10 *мл* 5 н. HCl. Через 15 мин. ацетон удаляют в вакууме (40°) и добавляют 120 *мл* эфира. Выход хлоргидрата **IV** 85%, т. пл. ~100° (из эфира). Из хлоргидрата **IV** при нагревании на водяной бане с 10 объемами 1 н. водно-спирт. р-ра KOH выделяют гидрат S-тритил-L-цистеинилглицина, т. пл. ~120° (из водн. сп., обезвоживание), $[\alpha]^{20}D + 17{,}5° \pm 1°$ (*c* 2; 0,1 н. NaOH в 90%-ном CH_3OH). **V** получают: а) гидрогенолизом р-ра 57 *г* дибензилового эфира N-тритил-L-глутаминовой к-ты в 500 *мл* этилацетата и 27 *мл* $N(C_2H_5)_3$ над 15 *г* Pd-черни. Выход соли **V** 90%, т. пл. ~100°, $[\alpha]^{20}D - 32° \pm 2°$ (*c* 2; хлф.). Соль растворяют в $CHCl_3$, обрабатывают рассчитанным кол-вом HCl (к-ты) и получают **V**, $[\alpha]^{20}D - 27{,}5° \pm 2°$ (*c* 2; CH_3OH); б) при обычном омылении γ-монометилового эфира N-тритил-L-глутаминовой к-ты р-ром NaOH; **V** выделяют при подкислении HCl (к-ты) и экстракции $CHCl_3$; в) тритилированием L-глутаминовой к-ты в присутствии $HN(C_2H_5)_2$ в эфире. Удаляют эфир, подкисляют HCl, экстрагируют этилацетатом, добавляют триэтиламин и получают кислую соль N-тритилглутаминовой к-ты и триэтиламина. Обрабатывают 1 н. NH_4OH (незначительный избыток) р-р 18 *г* хлоргидрата **IV** в 50 *мл* CH_2Cl_2. Прибавляют 9,5 *г* **II** и 19,6 *г* кислой соли **V**, через 12 час. (~20°) удаляют избыток **II** CH_3COOH и выделяют дициклогексилмочевину. Фильтрат обрабатывают обычным образом и получают **VI**. Затем обрабатывают **VI** спиртом, омыляют 80 *мл* 1 н. NaOH в спирте, подкисляют HCl и экстрагируют $CHCl_3$, выход **VII**, 75%. HCl-соль **VIII** получают при пропускании HCl (газа) в р-р $CHCl_3$. 2 *г* HCl-соли **VII** растворяют в 10 *мл* воды, встряхивают с амберлитом IR-4B до pH 2,5, фильтруют, упаривают (40°) до сиропа и добавлением 70%-ного спирта выделяют **VIII**, выход

15%, т. пл. 190% (разл., из водн сп.), $[\alpha]D - 20° \pm 2°$ (*c* 1; вода). С. Гордиенко

11871. Исследование пантотеновой кислоты. XVI. Синтез и биологическая активность аналогов пантетеина. Стюарт, Челделин, Кинг (Synthesis and biological activities of pantetheine analogues. XVI. Pantothenic acid studies. Stewart Charles J., Cheldelin Vernon H., King Tsoo E.), J. Biol. Chem., 1955, **215,** № 1, 319—335 (англ.)

Синтезированы новые аналоги пантетеина (I) и β-алетеина (II): пантотенилтаурин-Na (III), *бис* [N-(γ-оксибутирил)-β-аланил-2-аминоэтил]-дисульфид (IV), N-пантотенилэтаноламин («оксипантетеин») (V), N-пантоилглицил-2-аминоэтантиол (VI), N-пантоилаланил-2-аминоэтантиол (VII),*бис*-[N-(пантоилнорвалил)-2-аминоэтил]-дисульфид (VIII). I и II получены описанным ранее методом (РЖХим, 1954, 12798); N-пантоилэтаноламин (IX) получен сплавлением пантолактона (X) и 2-аминоэтантиола (XI). Р-р 1,95 *г* неочищ. I в 4 *мл* 1,118 н. CH_3ONa вливают в смесь 18 *мл* 90%-ной HCOOH + 2 *мл* 30%-ной H_2O_2, осаждают HCOONa ацетоном + эфир, выход III 100 *мг*, размягчается при 102°, т. разл. выше 104°. Смесь 500 *мг* II и 350 *мг* γ-бутиролактона сплавляют (100°, 10 мин., затем 70—80°, 1 час), плав растворяют в 1 *мл* CH_3OH, оставляют стоять (окисление O_2 воздуха, 12 час.), выход IV 100 *мг*, т. пл. 196,5—198° (последовательно из абс. сп., *изо*-C_3H_7OH и абс. сп.). Для синтеза V 0,045 моля карбобензокси-β-аланина превращают в хлорангидрид (XII); эфир. р-р XII вводят (0°—5°) в р-р 0,06 моля $NaHCO_3$ и 0,046 моля этаноламина в 40 *мл* воды (перемешивание), в осадке N-(карбобензокси-β-аланил)-этаноламин (XIII), выход 4 *г*, т. пл. 126—126,5° (из $CHCl_3$, затем из этилацетата). К 100 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 0,025 моля XIII и 0,056 Na, затем 0,06 моля NH_4Cl, испаряют NH_3, основание извлекают 300 *мл* спирта, полученное масло растворяют в 30 *мл* абс. спирта, прибавляют р-р 3 *г* $(COOH_2)\cdot 2H_2O$ в 30 *мл* *изо*-C_3H_7OH, нагревают, осаждают эфиром (—4°), выход оксалата (N-β-аланилэтаноламина (XIV) 3,1 *г*; после высушивания (P_2O_5 / 1 *мм* Hg), т. пл. 122—123° (из абс. сп.). 4 ммоля XIV растворяют в 15 *мл* абс. CH_3OH, прибавляют 7,38 *мл* 1,0813 н. р-ра CH_3ONa, отделяют оксалат Na центрифугированием, р-р выпаривают (1 *мм* Hg), остаток нагревают в запаянной трубке (65—70°, 4 часа) с 4,6 ммоля X; очистка методом противоточного извлечения (C_4H_9OH-CH_3COOH-вода; 4 : 1 : 5) приводит к гигроскопич. сиропу, содержащему 85% V. Для синтеза VI 3,4 *г* XI растворяют в 40 *мл* воды, окисляют H_2O_2 (0°), смесь подщелачивают 6 н. NaOH прибавляют (0—5°) эфир. р-р карбобензоксиглицилхлорида (из 10 *г* к-ты), выход *бис*-[N-(карбобензоксиглицил)-2-аминоэтил]-дисульфида (XV) 3 *г*, т. пл. 175—178° (из сп.). Из 3,8 *г* XV (как XIV из XIII) получен оксалат N-глицил-2-аминоэтантиола (XVI), выход 1 *г*, т. разл. 165—167°. Из 448 *мг* XVI и 300 *мг* X получен порошок, содержащий 80% VI и примесь X. Для синтеза VII 10 *г* DL-аланина сплавляют с 16,7 *г* фталевого ангидрида (170—180°, 30 мин.), получают фталилаланин (выход 22,7 *г*, т. пл. 162,5—164°, из водн. сп.), 10 *г* которого превращают ($SOCl_2$, 40°) в хлорангидрид и действуют его эфирн. р-ром на 3,5 *г* XI, окисленного H_2O_2, получают *бис*-[N-(фталилаланил)-2-аминоэтил]-дисульфид (XVII), т. пл. 217—221° (из C_5H_5N-сп.). К взвеси 0,02 моля XVII в 120 *мл* абс. CH_3OH прибавляют 40 *мл* 1 *M* спирт. р-ра $N_2H_4\cdot H_2O$ и кипятят 1,5 часа, продукт нагревают с 30 *мл* 2 н. HCl (53°, 5 мин.), отделяют фталилгидразид и остаток обрабатывают Na в жидком NH_3 (как XIII), выход оксалата N-аланил-2-аминоэтантиола (XVIII) 2 *г*, т. пл. 141—143° (из сп.-эф.). Из 1,08 *г* XVIII и 650 *мг* X (сплавление при 85—90° и очистка, как X) получен продукт, содержащий 80% VII, из водн. р-ров обработкой HgO выделен продукт, содержащий 88,5% меркурипроизводного VII. Р-р 4,7 *г* XI в 75 *мл* воды окисляют H_2O_2; прибавив 10 *г* NaHCO, приливают эфир. р-р хлорангидрида, приготовленного из 15 *г* фталилнорвалина, выход *бис*-[N-(фталилнорвалил)-2-аминоэтил]-дисульфида (XIX) 7 *г*, т. пл. 173—175° (из сп.). Из 0,01 моля XIX и $N_2H_4\cdot H_2O$ (обработка, как описано для XVIII) получен дихлоргидрат *бис*-[N-(норвалил)-2-аминоэтил]-дисульфида (XX), выход 2 *г*, т. разл. 160°. Из 1,06 *г* XX и 700 *мг* X (см. получение VII) получен продукт, содержащий 93% VIII. Микробиологич. испытания показали, что II, IX и VIII не стимулируют рост *Lactobacillus helveticus*; VI, VII и IV, подобно I, стимулируют (в конц-ии от 100 до 1000 γ в 10 *мл* питательной среды) рост этого микроорганизма. III стимулирует рост. *L. fermenti* и *L. helveticus* в конц-ии от 5 до 60 γ в 10 *мл*. V является конкурирующим ингибитором I в культуре *L. helveticus*. Для поддержания роста *L. fermenti* требуется не менее 10 γ V и 10 *мл* питательной среды. Р. Топштейн

11872. Определение строения изомеров γ-амино-β-оксимасляной кислоты путем исчерпывающего метилирования. Мусаси, Томита (Konstitutionsermittlung der Isomeren der γ-Amino-β-hydroxybuttersäure durch erschöpfende Methylierung. Musashi Akihiko, Tomita Ken-ichi), Hoppe-Seyler's. Z. physiol. Chem., 1956, **304,** № 2-4, 65—68 (нем.)

Пользуясь р-цией исчерпывающего метилирования, диаграммами Дебая и биуретовой р-цией показано, что γ-амино-β-оксимасляная к-та способна существовать в виде двух изомеров: открытого (I) и бетаинового (II). I при метилировании дает N-диметилпроизводное (биуретовая р-ция положительна). II образует N-триметилпроизводное (биуретовая р-ция отрицательна). Приведены константы для изомерных γ-амино-β-оксимасляных к-т и их N-бензоилзамещ. со структурой I и II (в скобках указаны т. пл. в °C, $[\alpha]^{20}D$, данные диаграммы Дебая γ-бензоиламино-β-оксимасляные к-ты: *l*-I (172,—7,5 (0,5 н. NaOH), 12,4 A); *d*-I (178, +4,1 (*n*/2 NaOH), 12,4 A); *l*-II безводн. (114, —11,8° (вода), 8,7 A); *l*-II, моногидрат (81,—22,0° (*n*/2 NaOH), —); *d*-II, безводн. (114, +10,1° (H_2O), 8,7 A), *d*-II моногидрат (80, +22,0° (*n*/2 NaOH), —); γ-амино-β-оксимасляные к-ты: *l*-I (213, —3,40 (H_2O), 7,3 A); *d*-I (214, +3,21° (H_2O), 7,3 A); *l*-II (212, —21,06° (H_2O), 3,2 A); *d*-II (214, +18,30° (H_2O), 3,2 A). Для продуктов метилирования приведены удельное вращение, т. пл. в °C золотых солей: *l*-I (—7,25, 151); *d*-I (+8,40, 151,); рацемат I (0, 182); *l*-II (—20,98, 155), *d*-II (+20,20, 155); рацемат II (0, 128). К 1,2 *г* γ-амино-β-оксимасляной к-ты: в 10 *мл* н. KOH приливают 5,7 *г* диметилсульфата и 2, 5 *г* KOH, нагревают, нейтрализуют 2 н. H_2SO_4, упаривают в вакууме, экстрагируют спиртом, спирт отгоняют, остаток растворяют в воде, нагревают с 5 *мл* н. HCl, смешивают с $BaCl_2$, фильтруют, упаривают и бетаин экстрагируют спиртом. Тот же бетаин получают при нагревании 1,2 *г* γ-амино-β-оксимасляной к-ты с 3 молями конц. р-ра KOH, 3 молями CH_3J и большим кол-вом CH_3OH в трубках 5 час. при 110°. Е. Чаман

11873. Пептиды. Методы их синтеза и исследования концевых групп. Спрингалл, Ло (Peptides: methods of synthesis and terminal-residue studies. Springall H. D., Law H. D.), Quart. Revs London Chem. Soc., 1956, **10,** № 2, 230—257 (англ.) Обзор. Библ. 180 назв. В. Ш.

11874. Трансаннулярные реакции пептидов. Пептидный азот в 10-членном цикле. Коэн, Уиткоп (Transannular reactions of peptides. The peptide nitrogen in a 10-membered ring. Cohen Louis A., Witkop Bernhard), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77,** № 24, 6595—6600 (англ.)

При перегруппировке 10-гидроперокси-1(9)Δ-октагидрохинолина (I) образуется 10-членный лактам $NH(CH_2)_3CO(CH_2)_4CO$, который в результате пространственной близости карбонила и атома N легко (в CH_2Cl_2 за 18 час., в воде или водн. диоксане тотчас в ходе перегруппировки) превращается с замыканием мостиковой связи в 7-окси-2-кето-1-азабицикло-[5,3,0]-декан (II). Строение II доказано восстановлением $LiAlH_4$ до 1-азабицикло-[5,3,0]-декана (III) и каталитич. восстановлением до 2-кето-1-азабицикло-[5,3,0]-декана (IV). Исходный I синтезирован по схеме: 1-(1-циклогексенил)-пирролидин (V)→1[2-(2-цианоэтил)-1-циклогексенил]-пирролидин (VI)→1-[2-(3-аминопропил)-1-циклогексенил]-пирролидин (VII) →Δ1(9)-октагидрохинолин (VIII) → I; или V → 2-(2-цианоэтил)-циклогексанон (IX) → этиленкеталь IX (X) → этиленкеталь 2-(3-аминопропил)-циклогексанона→ VIII→ →I. 3 моля циклогексанона и 4 моля пирролидина кипятят в 150 *мл* C_6H_6 4,5 часа, с отделением образующейся воды. После отгонки р-рителя неочищ. V в 200 *мл* диоксана кипятят 1,5 часа с 3,3 моля акрилонитрила, выход VI 87%, т. кип. 170—172°/10 *мм*. 0,2 моля VI восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире; образовавшийся VII нагревают с 15 *мл* воды и 1 *мл* 2 н. NaOH 1 час в токе N_2. В результате отщепления пирролидиновой группы и одновременной циклизации образуется VIII, выход 50%, т. кип. 77—79°/10 *мм*; пикрат, т. пл. 136,5—137° (и водн. CH_3OH); йодметилат, т. пл. 118—122°; хлоргидрат, т. пл. 245—247° (из CH_2Cl_2 + этилацетат). Для получения IX к р-ру, образовавшемуся при получении 1 моля V, прибавляют 50 *мл* воды и нагревают 3 часа при 100°, выход IX 61%, т. кип. 141—145°/10 *мм*. 0,35 моля IX в 200 *мл* C_6H_6, 25 г этиленгликоля и 0,5 г *п*-толуолсульфокислоты (3 порции по 0,5 г через каждые 12 час.) кипятят, отделяя воду, ~ 2 дней, выход X 80%, т. кип. 157—159°. 0,28 моля X восстанавливают 0,28 моля $LiAlH_4$ в эфире, продукт р-ции растворяют в 100 *мл* конц. HCl и 300 *мл* воды и кипятят 1 час, сгущают в вакууме, обрабатывают 50 *мл* 6 н. KOH и извлекают эфиром, выход VIII 31%, т. кип. 35—40°/0,2 *мм*. Восстановление над Pd в кислой среде не прошло. VIII очень легко окисляется и должен храниться под N_2 при 0°. 0,02 моля VIII в 20 *мл* этилацетата перемешивают 3,5 часа в атмосфере O_2; выпадает I, выход 87%, т. пл. 99—100°. 3 г I в 50 *мл* водн. диоксана (1 : 1) встряхивают 12 час. при 25°, р-ритель отгоняют и получают II, т. пл. 109—109,5° (после очистки на Al_2O_3); хлоргидрат, т. субл. 70°, т. пл. 79—80°. При действии на II CH_3ONa образуются 2 в-ва с т. пл. 179—180° и 147—149°, возможно, 7-окси-2-оксо-3-азабицикло-[5,3,0]-декан и 2-оксо-3-азабицикло-[5,3,0] -децен-1(7). При гидрировании II на PtO_2 в CH_3OH в присутствии CH_3COOH получен IV, т. субл. 95°, т. пл. 103—105°. Восстановление II $LiAlH_4$ в диоксане (48 час. кипячения) приводит к III, т. пл. 215—216°. III получен также восстановлением IV $LiAlH_4$. Показано также, что I восстанавливается H_2 на 10%-ном Pd/C с образованием сначала 10-окси-Δ1(9)-октагидрохинолина (т. пл. 115—115,5°, из лигр.), а затем 10-оксидекагидрохинолина (XI), т. пл. 150—151°; пикрат, т. пл. 195—195,5° (из этилацетата); хлоргидрат, т. пл. 227,5° (из CH_2Cl_2-петр. эф.); N-ацетильное производное, т. пл. 99° (из бзн-петр. эф.). Действием на XI CH_2O и HCOOH получен N-метил-10-оксидекагидрохинолин, т. пл. хлоргидрата 187—193°; пикрат, т. пл. 153—154°; йодметилат, т. пл. 236—237° (разл. из CH_3OH-эф.). С. Аваева

11875. Полиамино-поликарбоновые кислоты. II. О полипептидах диаминодикарбоновых кислот. Сообщение IV. Синтетические полипептиды. Шлёгль, Фабичович (Polyamino-polycarbonsäuren. II. Über Polypeptide von Diamino-dicarbonsäuren. IV. Mitteilung über synthetische Polypeptide. Schlögl K., Fabitschowitz H.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 2, 233—250 (нем.)

Амфолитические полипептиды (I) с правильным чередованием COOH- и NH_2-групп можно получить конденсацией ди-N-карбобензоксизамещ. и диэфиров диаминодикарбоновых к-т, применяя обычные методы синтеза пептидов. Описано получение I из α,α'-диаминосебациновой к-ты (II), β, β'-(*п*-фенилен)-диаланина (III) и β, β'-(*п,п'*-дифенилен)-диаланина (IV). Вычислены молекулярные веса и степень полимеризации (*n*) полученных I. Мол. в. I из II 7000, *n*=10; мол. в. I из III 35000, *n*=44; мол. в. I из IV 14000, *n*=15. Отмечено, что наряду с высокомолекулярными полипептидами всегда получаются различные тримеры. Приведены УФ-спектры III, IV и I. Для синтеза III натрийформиламиномалоновый эфир (V) (1,45 г Na, 12,8 г формиламиномалоната (VI), 80 *мл* этанола) кипятят 4 часа с р-ром 8,3 г *п*-бромметилбензилбромида в 120 *мл* этанола, охлаждают льдом, осадок промывают водой. Выход (*п*-ксилилен)-дефсрмиламиноманолового эфира (VII) 74%, т. пл. 192—193° (из сп.). 9 г VII кипятят 5 час. с 150 *мл* конц. HCl и получают трудно растворимый в воде хлоргидрат III с выходом 96%. Основание выделяют аммиаком (до pH 8), выход 90%. III при 340° темнеет, R_f 0,05 в бутанол-этанол-NH_3-вода. Для получения IV 6,3 г *п, п'*-дибромметилдифенила кипятят 3 часа с 9 г калийформиламиномалонового эфира в 200 *мл* спирта (V применять не рекомендуют). Выход *п, п'*-(дитолилен)-диформиламиномалонового эфира (VIII) 83%, т. пл. 224—229° (из ацетона-вода). Гидролиз VIII и выделение IV проводят аналогично III. Выход IV 64%, R_f 0,08. Встряхивают р-р 0,1 г III в 5 *мл* 0,2 н. NaOH с 0,2 г фенилизоцианата. При подкислении фильтрата получают α, α-дифенилуреидо-β, β'-(*п*-фенилен)-дипропионовую к-ту (IX), выход 72%, т. разл. 208—212° (из водн. сп.). IX (0,42 г) превращают в 3,3'-дифенил-5,5'-(*п*-фенилен)-дигидантоин (т. пл. 250—254° (из CH_3COOH)), выход 89%, нагреванием 0,5 часа со смесью 10 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* конц. HCl. Из IV аналогично получают α, α'-дифенилуреидо-β, β'-(*п*-дифенилен) -дипропиновую к-ту (выход 90%, т. разл. 170—180°) и 3,3'-дифенил-5,5'-(*п*-дифенилен)-дигидантоин (выход 71%, т. пл. 275—295° (разл.)). Для получения β-(дифенилил)-аланина (X) (т. разл. 247—251°, R_f 0,60) 1,3 г *п*-бромметилдифенила конденсируют с V (из 0,13 г Na, 1,2 г VI и 20 *мл* этанола), упаривают, промывают остаток водой и гидролизуют полученный дифенилилформиламиномалоновый эфир (т. пл. 142—144°) 10-кратным кол-вом конц. HCl. Выделение X проводят аналогично III. Ди-N-карбобензоксизамещ. II (XI), III (XII) и IV (XIII) получают обычным способом с карбобензоксихлоридом в р-ре NaOH, а диэфиры (соответственно XIV, XV, XVI) нагреванием аминокислоты со спирт. р-ром HCl (в скобках указаны выход в % и т. пл. в °C ди-N-карбобензоксипроизводных, выход в % и т. кип. в °C диэфиров): XI (70, 160—164); XIV, 75, 120—130 (0,02); XII (84, 213—215); XV (60, 160—170/0,05); XIII (70, 150—165); XVI (50, 220—230/0,02). Т. пл. пикрата диэфира из IV 213—215° (разл.; из водн. сп.). При нагревании диэтилового эфира III в вакууме 24 часа при 180° получают полидикетопиперазин. 0,26 г XII в 7 *мл* абс. тетрагидрофурана смешивают с 0,5 г три-*н*-пропиламина и приливают 0,11 г C_2H_5OCOCl (—8°). Через 10 мин. приливают р-р 0,15 г этилового эфира глицина в 2,5 *мл* тетрагидрофурана и через ~1 час (—20°) упаривают. Остаток промывают водой разб. HCl и р-ром соды. Выход диэтилового эфира ди-N-карбобензокси-((*п*-фенилен)-диаланилдиглицина) (XVII) 79%, т. пл. 185—192° (из этилацетата). 0,15 г XVII суспензируют в 3 *мл* спирта и встряхивают 2 часа с 0,66 *мл* 1н. NaOH и 1 *мл* воды, упаривают в вакууме, растворяют в воде и

подкисляют Дикарбобензокси-(*п*-фенилен)-диаланилдиглицин) расплывается при 120—130°, разлагается при 160—170°. Полидиэтиловый эфир (N-карбобензоксидиаминосебациновой к-ты) (**XVIII**) получают из 1,2 *г* **XI**, 0,695 *г* три-*н*-пропиламина, 0,52 *г* C_2H_5OCOCl и 0,69 *г* **XIV** в р-ре 10 *мл* диметилформамида. Выход **XVIII** 83%, т. пл. 60—90° (из водн. ацетона). 1 *г* **XVIII** встряхивают с 3.9 *мл* 1 н. NaOH 2 часа. Выход поли-(N-карбобензоксидиаминосебациновой к-ты) (**XIX**) 86%, т. пл. 107—127° (из водн. CH_3COOH). Карбобензокси-группы **XIX** отщепляют насыщ. р-ром HBr в CH_3COOH (0°). Выход поли-(α,α'-диаминосебациновой к-ты (**XX**) 75%. **XX** встряхивают с 0,1 н. NaOH и избытком фенилизоцианата 15 мин. Выход поли-(фенилуреидо-α, α'-диаминосебациновой) к-ты 60%, т. пл. 180—200° (разл.) (переосаждена из ацетона + воды). Аналогично из **XII** и **XV** получают поли-(диэтиловый эфир N-карбобензокси-(*п*-фенилен)-диаланина), выход 85%, т. пл. 120—150°, затем встряхиванием с 1 н. NaOH-поли-(N-карбобензокси)-*п*-фенилендиаланин) (выход 86%, расплывается при 160—180°), из которого обработкой HBr в CH_3COOH-поли-β,β'-(*п*-фенилен)-диаланин (**XXI**) (выход 95%). Фенилуреидо производное **XXI**, выход 60%, т. пл. 210—225° (разл.). Также из **XIII** и **XVI** получают поли-(диэтиловый эфир N-карбобензокси-(*п*-дифенилен)-диаланина) (выход 80%, т. размягч. 150—200°), который обработкой HBr в CH_3COOH превращают в поли-(диэтиловый эфир-(*п*-дифенилен)-диаланина) с выходом 95%. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1956, 1027, 47124. Е. Чаман

11876. О синтезах пептидов. Сообщение IV. Пептиды глутаминовой кислоты. Гольдшмит, Юц (Über Peptid-Synthesen. IV. Mitteilung: Glutaminsäure Peptide. Goldschmidt Stefan, Jutz Christian), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 518—526 (нем.)

Описан синтез ряда α- и γ-пептидов L-глутаминовой к-ты «фосфоразометодом». К бромгидрату (хлоргидрату) эфиров аминокислот или пептидов (0,02 моля) в пиридине (50 *мл*, 0°) медленно прибавляют PCl_3(0,01 моля) в 10 *мл* пиридина (0°). Через 15 мин. вносят 0,02 моля карбобензокси-(Кбз)-аминокислоты или Кбз-пептида и нагревают 3 часа на водяной бане. Сгущают в вакууме и извлекают этилацетатом эфир Кбз-пептида. Получены следующие эфиры Кбз-пептидов. В скобках приведены выход в %, т. пл. в °C, р-ритель и угол вращения. Триэтиловый эфир-Кбз-α-глутамилглутаминовой к-ты (I) (85, 104—105, этилацетат-петр. эф. или CCl_4 (103—104), $[\alpha]^{15}D$—35° (*c* 1.47; сп.); тетраэтиловый эфир N-Кбз-α-L-диглутамилглутаминовой к-ты (88; 114—116°, этилацетат-петр. эф.); диэтиловый эфир Кбз-L-глутаминилглутаминовой к-ты (II) (54; 177—178, сп.-этилацетат-петр. эф.); триэтиловый эфир Кбз-γ-L-глутамилглутаминовой к-ты (III) (70—85; 92—93, этилацетат-петр. эф. или эф., $[\alpha]^{15}D$ — 22,7° (*c* 1,154; сп.); тетраэтиловый эфир Кбз-γ-L-диглутамилглутаминовой к-ты (IV) (92; 113—114, $CHCl_3$-эф.; пентаэтиловый-эфир (N-Кбз-γ-L-триглутамилглутаминовой к-ты (95; 168—169,5°, сп.-этилацетат или сп.-эф.); диэтиловый эфир Кбз-α-L-глутамилглицина (V) (70—90; 94—94,5, этилацетат-петр. эф., $[\alpha]^{22}D$ —11,4° (*c* 4.4; в лед. CH_3COOH); диэтиловый эфир Кбз-α-L-глутамилглицилглицина (VI) (76; 112—114°, этилацетат-петр. эф.); диэтиловый эфир (N-Кбз-глицил)-α-L-глутамилглицилглицина (65; 172—173, этилацетат, петр. эф.); триэтиловый эфир (N-Кбз-α-L-диглутамил)глицина (55; 143—144, этилацетат-петр. эф.); этиловый эфир Кбз-L-глутаминилглицина (VII) (30—60; 151—152, сп.-этилацетат-петр. эф. или вода); Кбз.-γ-L-глутамилглицин (VIII) (55; 159—161, этилацетат-петр. эф.); диэтиловый эфир Кбз-γ-L-глутамилглицил-глицина (IX) (68; 104—105°, этилацетат-петр. эф.): диэтиловый эфир (N-Кбз-γ-L-глутамил)-S-бензил-L-цистеинилглицина (90; 105—107°); диэтиловый эфир (N-Кбз-α-L-глутамил)-S-бензил-L-цистеинилглицина (79; 125—127°, этилацетат-петр. эф. или диоксан-вода); ω-метиловый-γ-этиловый эфир Кбз-α-L-глутамил-S-бензил-L-цистеина (X) (70; 130, этилацетат-петр. эф.). Эфиры Кбз-пептидов омыляли 2 н. NaOH в диоксане и удаляли Кбз-группу гидрированием нац Pd. Описаны пептиды и новые соединения: в скобках приведены выход в %, т. пл. в °C, р-ритель, угол вращения: пептиды-I(—, —; 184, вода-сп.); II (78; 199—201, вода, $[\alpha]^{15}D$ 13,4° (*c* 1,49; н. HCl); III (—; 188—190, разл., ацетонвода, $[\alpha]^{22}D$ + 3,6° (*c* 1,6; н. HCl); V (50; 176—178°, разл.; вода сп., $[\alpha]^{8}D$ +12° (*c* 2,0; в воде); $[\alpha]^{18}D$ + 27° (*c* 1,6; 1 н. HCl); VI (55; 185—188, разл.; вода-сп.); VII (91; 170—172; разл.; вода-сп., $[\alpha]^{15}D$ + 76,3° (*c* 2,6; в воде); VIII (90; 192—195; разл.; сп.-вода); IX (75; 176—179; разл.; вода-сп.); X (55, 163; разл.; вода; α-L-глутамилглутаминовая к-та (88; 176—178, разл.; этилацетат, вода); 3,6-*бис*-(этиловый эфир β-пропионовой к-ты)-2.5-дикетопиперазин (60—65; 163—164, этилацетат); Кбз-пептид-II (90, 184—185, вода); хлоргидрат триэтилового эфира пептида-III (72—80; 132—133°, хлф.-эф.); хлоргидрат тетраэтилового эфира пептида IV (90; 146—147, хлф.-петр. эф.); Кбз пептид-V (78; 141—145, сп.-этилацетат-петр. эф.); бромгидрат диэтилового эфира пептида VI (94; 144—146, разл.; сп.-эф.); Кбз-пептид-VII (93; 180—181, разл.; вода); N-Кбз-S-бензил-L-изоглутатион (47; 187—188; разл.); Кбз-пептид-X (95; 183, сп.-этилацетат-петр. эф., $[\alpha]^{15}D$—40° (*c* 0,97; в сп.). Сообщение III см. РЖХим, 1954, 32475. С. Гордиенко

11877. О синтезе пептидов. Сообщение 10. α- и γ-фенилтиоэфиры N-ацилглутаминовой кислоты. Виланд, Вейденмюллер (Über peptidsynthesen. 10 Mitteilung α-und γ-Phenylthioester von N-acylglutaminsäuren. Wieland Theodor, Weidenmüller Hans-Ludwig), Liebigs Ann. Chem., 1955, **597**, № 2, 111—122 (нем.)

Изучено направление раскрытия цикла ангидридов N-карбобензокси-L-глутаминовой к-ты (I — к-та) и N-фталил-L-глутаминовой к-ты (II — к-та) при действии на них тиофенола (III). Образующиеся фениловые тиоэфиры использованы для дальнейших синтезов. Р-ция III с ангидридом I в неполярных р-рителях обратима и не доходит до конца. Равновесие полностью сдвигается вправо в присутствии третичных аминов. В зависимости от природы р-рителя и амина образуются различные соотношения продуктов р-ции — α- или γ-фениловых тиоэфиров I (IVa и IVб). Ниже приведены р-ритель, амин, отношение IVa: IVб: тетрагидрофуран (V), пиридин, 2,0; V, диметиланилин, 1,08; V, триэтиламин (VI), 0,22; диметилформамид; VI, 0,16; CH_3CN, VI, 0,14; CH_3NO_2, VI, 0,11; формамид, VI, 0,04 (с рацемизацией). На соотношение IVa: IVб оказывает влияние несколько различных факторов. Благодаря электростатич. эффекту аминогруппы электронная плотность на α-CO меньше, чем на γ-CO; поэтому в неполярных р-рителях (напр., в V) происходит преимущественное образование α-производного. Энергетич. эффект благоприятствует образованию γ-производного со свободным α-карбоксилом, так как α-карбоксил имеет большую константу диссоциации, чем γ-карбоксил. Этот эффект сильнее проявляется в полярных р-рителях или в присутствии сильных оснований. Пространственное экранирование α-CO группы делает ее легко доступной лишь атаке нуклеофильными агентами малого объема и также в большинстве случаев (кроме C_5H_5N) благоприятствует образованию γ-производного. При взаимодействии ангидрида II с III в присутствии V и VI образуется 76% γ-фенилового тиоэфира II (VII). Взаимодействием полученных таким образом фениловых тиоэфиров I и II с L-цистеином (VIII) и L-цистеинилглицином (IX) получены α-L-глутамил-L-цистеин (X).

γ-DL-глутамил-L-цистеин (XI), N-карбобензоксиизоглутатион (XII), N-фталил-(XIII) и N-карбобензоксиглутатионы (XIV); р-ция протекает через промежуточные S-пептиды цистеина. При р-ции смешанного этилугольного ангидрида VII с III получен *бис*-фениловый тиоэфир II, а при р-ции с глицином γ-тиофениловый эфир N-фталил α-DL-глутамилглицина (XV). Смесь 2,64 *г* ангидрида I в 20 *мл* V, 1 *мл* III и 1,6 *мл* пиридина выдерживают 2 дня (∼20°), подкисляют р-ром $(COOH)_2$ в V и фильтрат упаривают. Остаток растворяют в эфире и осаждают петр. эфиром L-IVa, выход 48%, т. пл. 111—113°, $[\alpha]^{19}D$ — 25±1.5° (*c* 2; диоксан). При проведении р-ции в р-ре V и VI аналогично выделен L-IVб, выход 13,5%, т. пл. 129—131°, $[\alpha]^{19}D$ +3,5±0,6° (*c* 8.5; диоксан). В р-ре формамида и VI образуется DL-IVб, выход 43%, т. пл. 129—130°. Аналогично проводят р-цию 2,6 *г* ангидрида II, 1 *мл* III, 1,4 *мл* VI в 40 *мл* V (24 часа, ∼20°). Остаток растворяют в спирте и осаждают водой, выход L-VII 76%, т. пл. 190—192°, $[\alpha]^{18}D$ —18 ±1° (*c* 4; диоксан). Аналогично получен DL-VII, выход 84%, т. пл. 184°. Строение IVa, IVб и VII доказано переводом их действием NH_3 в производные глутамина и соответственно изоглутамина и идентификацией последних хроматографией на бумаге. 1,4 *г* VII в 10 *мл* пиридина и IX (получен из 1,6 *г* S-бензил-N-карбобензокси-IX р-цией с Na в жидком NH_3) в 18 *мл* воды выдерживают 30 мин. под N_2, упаривают при 30°/2 *мм*. Остаток растворяют в воде, подкисляют 2 н. HCl и экстрагируют этилацетатом. Из экстракта упариванием в вакууме выделяют XIII, т. пл. 85—90° (разл.). Аналогично из IVa и IX получен XII, выход 83%, т. пл. 118—120° (из этилацетата); из IVб и IX—XIV, выход 93%, т. пл. 92—96° (из этилацетата-хлф.). Из IVa и VIII (с последующим гидрированием Na в жидком NH_3) — X, выход 56%, т пл. 143—145° (разл., из сп.), $[\alpha]^{18}D$ +3.2±1° (*c* 2; вода); из IVб и VIII (аналогично предыдущему) — XI, выход 56%, т. пл. 80—85°. К р-ру 0,37 *г* VII в 5 *мл* V и 0.14 *мл* VI прибавляют при —12° 0.09 *мл* C_2H_5OCOCl и через 10 мин. 0,1 *мл* III. Через 2 часа при ∼20° фильтруют, р-р упаривают (130°), остаток растворяют в 2 *мл* спирта и осаждают водой *бис*-фениловый тиоэфир II, выход 73%, т. пл. 109—110°. Аналогично р-цией с 0,075 *г* глицина (вместо III) в 5 *мл* 0.2 н. NaOH после упаривания и подкисления HCl получают XV, выход 86%, т. пл. 60—64° (из этилацетата-циклогексана). S-бензил-N-карбобензокси-IX получен из 6,88 *г* S-бензил-N-карбобензокси-L-цистеина в 40 *мл* V 1.9 *мл* C_2H_5OCOCl и 1,5 *г* глицина в 40 *мл* 0.5 н. NaOH, выход 25%, т. пл. 94—96% (из диоксана + петр. эф.), $[\alpha]^{18}D$ —35±3° (*c* 2; абс. сп.). Сообщение 9 см. РЖХим, 1955, 49066.

С. Аваева.

11878. **Полипептиды. III. Синтез поли-γ-бензиловых эфиров L-глутаминовой кислоты с большим молекулярным весом. Блаут, Карлсон** (Polypeptides. III. The synthesis of high molecular weight poly-γ-benzyl-L-glutamates. Blout E. R., Karlson R. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 941—946 (англ.)

Путем полимеризации ангидрида N-карбокси-γ-бензилового эфира L-глутаминовой к-ты (I) в присутствии щел. инициаторов получены высокомолекулярные образцы поли-γ-бензиловых эфиров L-глутаминовой к-ты (II) I получен при пропускании фосгена (2 часа, 60—65°) через суспензию бензилового эфира L-глутаминовой к-ты (III) в диоксане; после упаривания диоксана при 50° масло растворялось в $CHCl_3$ и I выкристаллизовывался *н*-гексаном при —30°; I перекристаллизован из этилацетата и *н*-гексана (1 : 1) (—30°) и высушен при 27°/1 *мм* Hg, т. пл. I (93—94°, $[\alpha]^{25}D$ — 17,6°, —18,2° (*c* 3,78; в этилацетате). III получен при нагревании 600 *мл* 48%-ной HBr, 330 *г* L-глутаминовой к-ты и 2200 *мл* бензилового спирта (1,5 часа, 100°). Реакционная смесь при 30—40° выливалась в р-р 660 *мл* пиридина в 4400 *мл* спирта; т. пл. III 174° (из сп. при pH 7) $[\alpha]^{25}D$ +19,5° (*c* 7,16; в CH_3COOH). Р-ция полимеризации проводилась в р-ре диоксана в присутствии инициаторов до тех пор, пока не было израсходовано 95% I, который оттитровывался по методу Качальского (РЖХим, 1954, 48591). Мол. вес определялся путем измерения вязкости в дихлоруксусной к-те с градуировкой по измерениям мол. веса методом рассеяния света. При изменении отношения I к инициаторам (I/И) от 50 до 200 мол. вес при инициировании первичными аминами (*н*-гексиламином и др.) медленно возрастает, но не превышает 100 000. В аналогичных условиях при инициировании спирт. р-ром NaOH (1,6%) мол. вес достигает величины, бо́льшей 200 000. При инициировании в тех же условиях метилатом Na мол. вес возрастает до 600 000. При инициировании диэтиламином и триэтиламином образуются II с мол. в. 500 000 и 800 000 соответственно. Однако при использовании в качестве инициаторов вторичных и третичных аминов мол. вес не зависит от I/И (в пределах от 50 до 200) и от конц-ии I до 5%; при больших конц-иях I мол. вес убывает. При повышении т-ры полимеризации выше 30° мол. вес убывает. Проведено сравнительное измерение величины мол. веса (МВ) в зависимости от р-рителя, в котором растворен I. При I/И = 200 и инициировании CH_3ONa получены II в следующих р-рителях: диоксан (МВ=365 000), анизол (345 000), C_6H_6 (340 000), диоксан + 0,01% *н*-гексальдегида (310 000), $CHCl_3$ (290 000), хлорбензол (170 000), диоксан + 0,01% *н*-гексальдегида (135 000), этилацетат (134 000), нитробензол (124 000), ацетонитрил (115 000), диметилформамид (83 000), нитрометан (59 000), CH_3OH (12 000); в диоксане + 1% гексальдегида полимеризация не происходит. Получены III при полимеризации в диоксане (I/И = 5) в присутствии: *н*-гексиламина (МВ = =15 000), диэтиламина (83 000), триэтиламина (280 000), NaOH (31 000), CH_3ONa (29 500), $NaBH_4$ (32 500). Полученные результаты рассматриваются с точки зрения объяснения предполагаемого механизма р-ции полимеризации I в присутствии основных инициаторов, инициирование которыми является медленным, в то время как распространение р-ции происходит с большой скоростью, что, возможно, объясняет малую скорость обрыва цепи и отсутствие значительного кол-ва других продуктов р-ции, кроме линейных II, со сравнительно большим мол. весом. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 9990.

У. Хургин

11879. **Исследование пептидов и белков с помощью расщепления. Часть III. Синтез некоторых 2-тиогидантоинов, как веществ для сравнения. Элмор, Огл, Тосленд** (Degradative studies on peptides and proteins. Part III. Synthesis of some 2-thiohydantoins as reference compounds. Elmore D. T., Ogle J. R., Toseland P. A.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 192—196 (англ.)

Для сравнения с соединениями, образующимися при ступенчатом расщеплении полипептидов действием N-ацилдитиокарбаматов (см. часть II, РЖХим, 1956, 68502), синтезирован ряд 2-тиогидантоинов общей ф-лы (I). I (R′= $COCH_3$, R″ = $CH_2CH_2COOCH_3$) получен нагреванием 2,4 *г* γ-метилового эфира глутаминовой к-ты с 1,5 *г* NH_4SCN в 45 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 5 *мл* CH_3COOH 10 мин. при 100°, выход 2,2 *г*, т. пл. 102° (из хлф.-петр. эф.); при действии водн. или спирт. NH_3 дает смесь продуктов. Действием 60 *мл* насыщ. спирт. NH_3 на 3 *г* 5′-оксопирролидино-(1′, 2′-1,5)-2-тиогидантоина (II, X = O) (5 мин.) получен I (R = H, R′= $CH_2CH_2CONH_2$), выход 2,8 *г*, т. пл. 193° (из сп.-петр. эф.). Гидролизом 0,5 *г* 1-ацетил-5-(1-ацетил-4-глиоксалинилметил)-2-тиогидантоина (2 часа кипячения в спирте + + 10 н. HCl, 1 : 1), получен хлоргидрат 5-(4′-глиокса-

линилметил)-2-тиогидантоина, выход 0,26 *г*, т. пл. 285—288° (разл.; из водн. сп.). Для получения пирролидино-(1′,2′-1,5)-2-тиогидантоина (II, X = H_2) суспензию хлоргидрата этилового эфира L-пролина (из 1 *г* L-пролина) в 15 *мл* сухого ацетона и 1,2 *мл* $(C_2H_5)_3N$ прибавляют к р-ру бензоилизотиоцианата (из 0,7 *г* NH_4SCN и 0,7 *мл* C_6H_5COCl в 15 *мл* ацетона), встряхивают 5 мин., затем кипятят 15 мин., выливают в воду, экстрагируют этилацетатом, упаривают, остаток нагревают 3 часа со спиртом и 3 н. HCl (1 : 1). Образовавшийся р-р упаривают, остаток растворяют в эфире и промывают р-ром $NaHCO_3$; упариванием эфирного р-ра получают 380 *мг* II (X = H_2), т. пл. 161—163° (из сп.-петр. эф.) Кристаллич. I (R = H, R′ = $(CH_2)_3$-NHC(=NH)NH_2 (получен кипячением 1,5 часа р-ра 200 *мг* α-N-ацетилтиокарбамоил-L-аргинина (III) с 2 н. HCl, выход 150 *мг*, т. пл. 208—209° (разл.; из сп.). III получен р-цией 1,05 *г* монохлоргидрата L-аргинина с 1,49 *г* метил-N-ацетилдитиокарбамата (IV) в водн. спирте при pH 8,8, выход III 511 *мг*, т. пл. 252° (разл.; из воды). К р-ру 4 *г* монобромгидрата DL-орнитина в 40 *мл* 50%-ного водн. пиридина прибавляют $(C_2H_5)_3N$ до pH 9 и 9,2 *г* IV, р-р кипятят 3 часа, прибавляя 6 порций по 2 *мл* $(C_2H_5)_3N$. Через 2 дня фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, извлекают C_6H_6, водн. р-р подкисляют и экстрагируют этилацетатом. Экстракт упаривают, обработкой спиртом отделяют от $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$, осаждают эфиром α-N-ацетилтиокарбамоил-DL-орнитин и без дальнейшей очистки кипятят 3 часа с 5 н. HCl. Упариванием и экстракцией спиртом получают хлоргидрат I (R = H, R″ = $(CH_2)_3NH_2$). При получении тем же методом I (R = H, R′= $(CH_2)_4NH_2$) из L-лизина образуется смесь в-в. Аналогично из 3,5 *г* ε-N-бензоксикарбонил-L-лизина через промежуточн е образование I (R = CH_3CO, R′ = $C_6H_5CH_2OCONH(CH_2)_4$) получен I (R = H, R′ = = $(CH_2)_4NH_2$), выделенный хроматографией на порошке целлюлозы, выход 13 *мг*, т. пл. 217—219°. I (R = = CH_3, R′ = H) получен с небольшим выходом 3 методами: 1) нагреванием (2 часа) 300 *мг* этилового эфира N-бензоилтиокарбамоилсаркозина (из хлоргидрата этилового эфира саркозина (V) и бензоилизотиоцианата, выход 47%, т. пл. 132°, из сп.) со спиртом + 10 н. HCl (1 : 1), выход 42 *мг*, г. пл. 224—226° (из водн. сп.); 2) р-цией этилового эфира саркозина (из 1 *г* V) с 1 *г* IV в спирте + эфир (1 : 1) 7 дней при 37° и нагреванием продукта р-ции 2 часа с 2 н. HCl, выход I (R = CH_3, R′= H) 15 *мг*; 3) кипячением спирт. р-ра 1,5 *г* V и 1,5 *г* KSCN 6 час.; упариванием фильтрата и кипячением остатка 2 часа с 3 н. HCl; экстракцией эфиром выделено 17 *мг* I (R = CH_3, R′= H). Для получения I (R = H, R′= CH_2SO_3H) 3,4 *г* цистеиновой к-ты нагревают при 40° и pH 8,5 24 часа с 4,5 *г* IV в 40 *мл* 50%-ного спирта; образовавшуюся N-ацетилтиокарбамоилцистеиновую к-ту очищают обработкой ионитом Дауэкс 50, нагревают 1 час с 2 н. HCl, выход I (R = H, R′= = CH_2SO_3H) 3 *г*. 4 *г* DL-метионинсульфона и 3,4 *г* NH_4SCN кипятят 30 мин. в 20 *мл* смеси $(CH_3CO)_2O$ + + CH_3COOH (9 : 1) и выливают в воду, выход I (R = = CH_3CO, R′= $CH_2CH_2SO_2CH_3$) 3,77 *г*, т. пл. 195,5° (из водн. сп.); гидролизом последнего (3 *г*) горячей 2 н. HCl (1,5 часа) получен I (R = H, R′= CH_2CH_2-SO_2CH_3), выход 2,45 *г*, т. пл. 228—229° (разл.). Из 811 *мг* S-метилцистеина и 912 *мг* NH_4SCN аналогично получен I (R = H, R′= CH_2SCH_3), выход 56 *мг*, т. пл. 169—170° (из воды). С. Аваева

11880. **Нуклеиновые кислоты. Т о д д** (Nucleic acids. T o d d A l e x a n d e r), Makromolek. Chem., 1956, **20**, № 2, 87—100 (англ.)
Обзор. Библ. 26 назв. В. Ш.

11881. **Строение нуклеиновых кислот. Ф и л и п о в и ч** (Budowa kwasów nulkeinowych. F i l i p o w i c z B r o n i s ł a w), Postępy biochem., 1956, 2, № 1, 15—60 (польск.)
Обзор. Библ. 282 назв. В Ш.

11882. **Пространственное строение нуклеиновых кислот. Л е й к о, Ф и л и п о в и ч** (Przestrzenna budowa kwasów nukleinowych. L e y k o W a n d a, F i l i p o w i c z B r o n i s ł a w), Postępy biochem., 1956, **2**, № 1, 61—75 (польск.)
Обзор. Библ. 45 назв В. Ш.

11883. **Фосфатиды и их производные. VI. Фосфатидные производные батилового спирта. С т е г е р х у к, В е р к а д е** (Phosphatidic acids and derivatives. VI. Phosphatidic acids derived from batyl alcohol. S t e g e r h o e k L. J., V e r k a d e P. E.), Recueil trav. chim. 1956, **75**, № 5, 467—474 (англ.)

Описан синтез ряда производных батилового спирта (глицерин-α-октадецилового эф.). Исходя из α- и β-монопальмитоилбатилового спирта (I) или α- и β-моностеароилбатилового спирта (II) и хлорангидрида дифенилфосфорной к-ты (III) получены дифениловые эфиры: β-пальмитоилбатил-α-фосфорной к-ты $CH_2(OC_{18}H_{37})CH \cdot$ $\cdot (OCOC_{15}H_{31})CH_2OPO(OC_6H_5)_2$ (IV), батил-α-фосфорной к-ты (V) и α-пальмитоил(α-стеароил)-батил-β-фосфорных к-т (соответственно VI и VII). При гидрогенолизе дифениловых эфиров получены β-пальмитоил-(β-стеароил)-батил-α-фосфорные к-ты (VIII и IX) и α-пальмитоил-(α-стеароил)-батил-β-фосфорные к-ты (X и XI). Из VIII или IX при переэтерификации по Земплену образуется батил-α-фосфорная к-та (XII), а из X или XI — батил-β-фосфорная к-та (XIII). Утверждение Кленка и Дебуха (РЖХимБх, 1955, 7920) о получении ими XII, по-видимому, ошибочно. Фосфорные к-ты — производные α-или β-тритилбатилового спирта неустойчивы. Из 0.62 *г* β-I и 0,43 *г* III в 5 *мл* пиридина + + 10 *мл* CCl_4 (2 дня, 45°) получен IV, выход 84%, т. пл. 46—46,5°. Аналогично синтезированы: V, выход 87%, т. пл. 48—49°; VI, выход 91%, т. пл. 42,5—43°; VII, выход 89%, т. пл. 45,5—46° (все из петр. эфира). Р-р 0,60 *г* IV в 25 *мл* диоксана гидрировали (2 часа., ~20°) в присутствии Pt / C (из 0,25 *г* $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ и 1 *г* норита), выход VIII 88%, т. пл. 65—66°; аналогично получены IX, выход 90%, т. пл. 70—70,5° (оба из петр. эф.); X, выход 82%, т. пл. 57,5—58°; XI, выход 83%, т. пл. 62—62,5° (обе из ацетона). Р-р 0,370 *г* VIII в 50 *мл* CH_3OH + 12,5 *мл* 0,1 н. р-ра CH_3ONa в CH_3OH кипятили 1 час, р-ритель удален в вакууме, к остатку добавлено 20 *мл* горячего петр. эфира, выпавшая ди-Na-соль XII растворена в 25 *мл* горячего CH_3OH и разложена добавлением 6 *мл* 1%-ного р-ра HCl в абс. CH_3OH, выход XII 74%, т. пл. 78,5—79,5°. Выход XII из IX 71%. Аналогично получена XIII из X (или XI), выход 78% (74%), т. пл. 59—60° (XII и XIII — из ацетона). XII и XIII неустойчивы и выделяют H_3PO_4 даже при хранении над P_2O_5. Сообщение V см РЖХим, 1955, 26253 А. Лютенберг

11884. **Установление строения кориномиколеновой кислоты синтезом. П ю д л ь, Л е д е р е р** (Essais synthétiques sur la constitution de l'acide coryno-mycolénique. P u d l e s J u b i o, L e d e r e r E d g a r), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 7-8, 919—923 (франц.)

Синтезированы производные пальмитинолеиновой к-ты: метиловый эфир рацемич. кориномиколеновой к-ты $CH_3—(CH_2)_5—CH{=}CH—(CH_2)_7—CHOH—CH(C_{14}H_{29})—$ $—COOCH_3$ (I) и *цис*-Δ^7-пальмитенон $CH_3—(CH_2)_5—CH=$ $=CH—(CH_2)_7—CO—CH_2—C_{14}H_{29}$ (II), выделенные ранее из липидов дифтерийной палочки (РЖХим, 1956, 68507). Исходным в-вом служит β-кетоэфир $CH_3—(CH_2)_5—CH=CH—(CH_2)_7—CO—CH(C_{14}H_{29})—$

— $COOC_2H_5$ (**III**), получаемый конденсацией йодистого тетрадецила (**IV**) и диэтилового эфира малоновой к-ты (**V**) с последующим омылением диэтилового эфира тетрадецилмалоновой к-ты (**VI**) KOH (1 *экв*) и конденсацией ее моноэтилового эфира (**VII**) с дигидропираном (C_5H_8O); этиловый тетрагидропираниловый эфир тетрадецилмалоновой к-ты (**VIII**) конденсируют с хлорангидридом пальмитинолеиновой к-ты (**IX**) и после отщепления C_5H_8O и CO_2 получают **III**. При восстановлении **III** $NaBH_4$ образуется оксиэфир; полученная его омылением оксикислота дает при действии CH_2N_2 **I**. При омылении спирт. р-ром KOH **III** дает **II**. Синтезирован также метиловый эфир 7′-тетрадецен-2-ил-3-окси-11-октадеценовой (миколевой) к-ты $CH_3(CH_2)_5CH = CH\,(CH_2)_7CHOHCH\,(COOCH_3)\,(CH_2)_6\,CH = {}$ $= CH\,(CH_2)_5CH_3$ (**X**), не найденной в липидах дифтерийной палочки и являющейся продуктом конденсации двух молекул пальмитинолеиновой к-ты (**XI**). К р-ру 1,4 *г* Na в 20 *мл* спирта прибавляют 12,5 *г* **V**, затем 8,5 *г* **IV**, кипятят (5 час.), выход **VI** 70%, т. кип. 140—150°/0,05 *мм*, $n^{19}D$ 1,4460. 4,5 *г* **VI** омыляют р-ром 0,675 *г* KOH в 60 *мл* спирта (48 час., ~20°), выход **VII** 3,1 *г*; т. пл. 40—42° (из петр. эф.). 2,7 *г* **VII** растворяют в 5 *мл* C_6H_6, прибавляют 10 *мл* C_5H_8O и 4 капли 10%-ного р-ра толуолсульфокислоты в CH_3OH (12 час., ~20°), упаривают в вакууме (т-ра < 40°), дважды прибавляют C_6H_6; к остатку **VIII** в 10 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют 0,2 *г* Na (до полного растворения), затем р-р **IX** (из 2,5 *г* **XI**) в C_6H_6 (стояние 16 час.), кипятят с 1 *мл* CH_3COOH (5 час.), промывают р-ром $NaHCO_3$ и водой, остаток (4,3 *г*) содержит 26% **III**; 3,6 *г* неочищ. **III** растворяют в 10 *мл* диоксана + 40 *мл* CH_3OH, прибавляют 0,6 *г* $NaBH_4$ (стояние 12 час.), омыляют 3%-ным р-ром KOH в CH_3OH (кипячение 2 часа), разлагают K-соль разб. H_2SO_4, извлекают эфиром, остаток (3 *г*) хроматографируют на Al_2O_3, вымывают (эф.-CH_3COOH, 19 : 1) 1,5 *г* оксикислоты. Продукт этерификации ее действием CH_2N_2 растворяют в петр. эфире, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают (C_6H_6-эф., 1 : 1) **I**, т. кип. 230—250°/0,1 *мм*, $n^{21}D$ 1,4678, $\lambda_{макс}$ 230 *мμ*, ε 879 (в гексане). Каталитич. гидрирование **I** с PtO_2 дает эфир $C_{33}H_{66}O_2$, т. пл. 60—65°. 1,5 *г* неочищ. **III** растворяют в 15 *мл* CH_3OH, содержащих 0,7 *г* KOH, кипятят 4 часа, получают **II**, т. пл. 40—42°, т. кип. 200—220°/0,1 *мм*, $\lambda_{макс}$ 230 *мμ*, ε 147 (в гексане), при восстановлении $LiAlH_4$ дает 7-гентриаконтен-16-ол, т. пл. 54° (из CH_3OH). 1,2 *г* NaH, 5 *мл* ксилола, 8,47 *г* метилового эфира **XI** и несколько капель абс. CH_3OH нагревают (3 часа, 145°), получают метиловый эфир α-пальмитинолеилпальмитинолеиновой к-ты (**XII**), выход 70%, т. кип. 230—260°/0,1 *мм*, $n^{26}D$ 1,4700, d_4^{20} 0,8904. 370 *мг* перегнанного **XII** омыляют 8 *мл* 3%-ного р-ра KOH в CH_3OH (кипячение 2 часа); перегоняют при 220—240°/0,1 *мм*, получают дипальмитинолеилкетон (7,24-гентриаконтадиен-16-он), т. пл. 14—15°, $n^{21}D$ 1,4690. Из **XII** (4,5 *г* + 20 *мл* диоксана + 40 *мл* CH_3OH + 0,9 *г* $NaBH_4$, омыление 2%-ным KOH, разложение K-соли HCl (к-той), получена свободная оксикислота, очищ. на Al_2O_3 с вымыванием эфиром 3% CH_3COOH (выход 1,7 *г*); при действии CH_2N_2 дает **X**, т. кип. 230—250°/0,1 *мм*, $n^{26}D$ 1,4700, d_4^{20} 0,900. Высказано предположение, что **I** и **X**, вероятно, являются смесями двух стереоизомеров; две двойные связи **X**, по-видимому, имеют *цис*-конфигурацию. ИК-спектры синтетич. **I** и **II** идентичны спектрам соответствующих природных в-в (приведены кривые).

Р. Топштейн

11885. Аллетрин. Синтез 4 изомеров *цис*-аллетрина. Ла-Фордж, Грин, Шехтер (Allethrin. Synthesis of four isomers of *cis*-allethrin. La Forge F. B., Green Nathan, Schechter M. S.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 455—456 (англ.)

В дополнение к полученным ранее (РЖХим, 1955, 23856) 4 *транс*-изомерам аллетрина синтезированы 4 *цис*-изомера с целью изучения связи между изомерией и дезинфицирующими свойствами в-в. *dl*-*Цис*-хризантеммонокарбоновая к-та разделена на антиподы по Кемпбеллу (Campbell, Harper, J. Sci. Food Agr., 1952, 4, 189); α-*цис*-кислота, т. кип. 100—104°/0,4 *мм*, т. пл. 50—51°, $[\alpha]^{23}D$ + 60.3°, $[\alpha]^{27}D$ +59,5° (переохлаждение, без р-рителя), $[\alpha]^{24}D$ +83,0° (*c* 1,75; хлф.); *l*-*цис*-кислота, т. кип. 95°/0,12 *мм*, т. пл. 50—51°, $[\alpha]^{26}D$ —59,2° (без р-рителя), $[\alpha]^{26}D$ —86,3° (*c* 1,97; хлф.). К-ты действием $SOCl_2$ в петр. эфире (20°, 12 час.) превращены в хлорангидриды (ХА), т. кип. 76—78°/0,03 *мм* (при перегонке ХА в вакууме водоструйного насоса эфиры получаются с неверным [α]). *d*- и *l*-Аллетролоны (**I**) ацилировали ХА (без избытка) в бензоле + пиридин, выходы эфиров 80—85%, свойства (приведены изомеры компонентов: **I** и *цис*-кислоты, т. кип. в °C / *мм*, $n^{25}D$, $[\alpha]^{25}D$ в керосине (*c* 16) и без р-рителя): *d* + *d*, 142—148/0.25, 1,5080, + 5,6, + 13,5; *l* + *l*, 135—140/0,05, 1,5070, — 5.5, — 14,8; *d* + *l*, 144—146/0,1, 1,5074, —19,7, —19,4; *l* + *d*, 147—148/0,1, 1,5076, +19.1, +19,0.

Г. Челпанова

11886. Исследование строения нейраминовой кислоты. Кленк, Файар, Вейганд, Шёне (Untersuchungen über die Konstitution der Neuraminsäure. Klenk E., Faillard H., Weygand F., Schöne H. H.), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1956, **304**, № 1, 35—52 (нем.; рез. англ.)

На основании прежних и новых исследований производных нейраминовой к-ты $C_{10}H_{19}O_9N$ (**I**) — ее метилгликозида (**II**) и N-ацетилнейраминовой к-ты (**III**), для них предложены структурные ф-лы. По-видимому, **III** идентична с гинаминовой к-той и с сиалиновой к-той из муцина овцы. Опытами с $C^{14}H_3OH$ доказано, что **II** не содержится в природном мукопротеиде, а образуется из **I** или **III** при обработке CH_3OH + HCl. Описана очистка **II** посредством распределительной хроматографии на целлюлозе; из 100 *г* муцина подчелюстных желез получено 5,2 *г* **II**. Из 150 *мг* **II** и 2 *мл* $(CF_3CO)_2O$ (охладительная смесь) получен N-трифторацетил-**II**, $C_{13}H_{20}O_{10}NF_3$, выход 187 *мг*, т. пл. 154—158° (разл.). Из 1 *г* **II** и 10 *мл* 66%-ной HBr (5 дней, 0°) получено 420 *мг* не редуцирующего «в-ва с R_f 0,02» (**IV**), изомерного **I**, т. разл. 200—220° (кристаллизация из воды), $[\alpha]^{20}D$ + 58,3° (*c* 0,58; вода).

```
 ┌──────────────O──────────────┐
 CH (OCH3) CHNH2CHOH {CHCH} COOH
                          |
          HOCH2 (CHOH)2CH2O   II.

   ┌─────────O─────────┐
   CHCHNH2CHONCHCHONCOOH
   |
   OCH (CH2OH) CHONCH2OH   IV
```

Описаны опыты окисления **III** по Вилльштеттеру — Шудлю, окисления **II** и **IV** периодатом, дезаминирования и гидролиза **II**, подтверждающие предполагаемое строение их. Приведены кривые и данные ИК-спектров **II** и **IV** (см. РЖХимБх, 1956, 12171).

В. Некрасов

11887. Выделение окиси пиперитона из *Mentha sylvestris*. Рейтсема, Варнис (The isolation of piperitone oxide from *Mentha sylvestris*. Reitsema Robert H., Varnis Verners J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3792—3794 (англ.)

Из мяты *Mentha sylvestris* выделена окись *l*-пиперитона $C_{10}H_{16}O_2$ (**I**). При перегонке с паром **I** или его семикарбазон дают диосфенол (**II**). При кипячении с

метанольным р-ром КОН I перегруппировывается в оксикислоту (III), представляющую собой, по-видимому, *цис*-изомер оксикислоты (IV), выделенной ранее (Trebs W., Ber., 1931, **64B**, 2545) при аналогичной перегруппировке синтетич. окиси *l*-пиперитона (V). Дегидратация III или IV приводит к пиперитоленовой к-те (VI), причем препарат, полученный из IV, частично рацемизован. Окислением метилового эфира VI посредством $KMnO_4$ получают α-карбокси-α-изопропилглутаровую к-ту (VII). Авторы предполагают, что кетон, выделенный ранее из масла *Lippia turbinata* (Fester J. A. и др., Recueil fac. ing. quim. Santa Fè, Argentina, 1951, **20**, 43), идентичен с I. Возможно также, что лактон, выделенный ранее (Power E. B., Kleber C., Pharm. Rund., 1894, **12**, 157) из мятного масла, представляет собой лактон III. По-видимому, I не является биогенетич. предшественником основных компонентов мятного масла. Свежие растения *M. sylvestris* подвергают перегонке с паром и полученное масло разгоняют в вакууме на колонке. Из фракции, кипящей при 91°/3 *мм*, кристаллизуется I, т. пл. 14,5—15.5° (из гексана), n_D^{20} — 1,4624, d_{25}^{25} 1,008, $[\alpha]^{22}D$ −177° (*c* 0,96; сп.), α*D* —176,92°; семикарбазон, т пл. 180,5—181,5° и 203—203,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ 213° (*c* 0,29; сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 115—117° (разл.). I не дает кристаллич. оксима и не образует фенилуретана. При перегонке семикарбазона I с 5%-ной $(COOH)_2$ или с 5—10%-ной H_2SO_4 получают II, выход 25%, т. пл. 83—84° (из воды и возгонка); фенилуретан, т. пл. 109—110,5°. Из неперегоняющейся части экстракцией эфиром выделяют немного 1,2-диоксиментона (?) (VIII), т. пл. 113—114°. 2 *г* фракции из масла *M. sylvestris* с т. кип. 99°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4632, превращают по методу Трейбса (см. ссылку выше) в III, выход 42% (неочищ.), т. пл. 86—87° (из бзл.-метилциклогексана, $[\alpha]^{25}D$ —33,3° (*c* 1,8; сп.). Аналогично из неразогнанного масла *M. sylvestris* получают III с выходом 22%, а V превращают в IV, выход 47,5%, т. пл. 112—113° (из бзл.), α*D* 0 ± 1°. Р-р 15 *г* III в 60 *мл* CH_3OH и 6 *мл* конц. H_2SO_4 выдерживают 15 час. при 20° и кипятят 15 час, разгонкой продукта р-ции выделяют метиловый эфир VI, выход 7,49 *г* (неочищ.), т. кип. 100—101°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,4579, $\alpha^{23}D$ 49,12°, d_{20}^{20} 0,9662. В тех же условиях IV дает препарат с $\alpha^{24}D$ —1,5°. 5 *г* метилового эфира VI окисляют 8 *г* $KMnO_4$ в воде и продукт р-ции омыляют 40%-ным водн. КОН (кипячение 1 мин.). Из полученного масла при стоянии на пористой глине кристаллизуется VII, т. пл. 162—163° (из эф.-петр. эф.). Приведены данные об УФ-спектрах I, семикарбазона I, II и VIII. Л. Бергельсон

HO, CH_3 — C(COOH)CH(CH₃)₂ III

11888. Сантонин и родственные соединения. VII. Дикетокислоты из тетрагидросантонинов. Т а х а р а (Santonin and related compounds. VII. Diketo acids from tetrahydrosantonins. T a h a r a A k i r a), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 442—446 (англ.)

Уточнялась предложенная ранее (Сообщение VI, см. РЖХим, 1956, 75076) конфигурация α- и γ-тетрагидросантонинов (I). При нагревании с 3%-ным р-ром NaOH из α-I образуется α-тетрагидросантониновая к-та (α-II), выход 90%, т. пл. 95—97° (из водн. сп.); из γ-I также получена γ-II, выход 80%, т. пл. 196—197° (из водн. сп.). При действии к-т или нагревании выше т-ры плавления α-II и γ-II вновь лактонизируются. Окислением α-I и γ-I (через α-II и γ-II) CrO_3 в пиридине до дикетокислот (III), получены: α-III, т. пл. 147—148° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{13}D$ —59,9° (*c* 1,7); моногидрат, т. пл. 77—79° (из водн. сп.); моносемикарбазон, т. пл. 227—229° (из сп.), и γ-III, выход 45%, т. пл. 186—187° (из водн. сп.), $[\alpha]^{25}D$ —138,5° (*c* 2,1); моносемикарбазон, т. пл. 241—243° (из сп.). Окисление α-I N-бромсукцинимидом или N-бромацетамидом не имеет преимуществ перед окислением CrO_3 (выходы α-III 15—13%). Нагреванием в диоксане с 3%-ным р-ром NaOH (100°, 20 мин.) в результате частичной изомеризации при $C_{(4)}$ и $C_{(10)}$ из α-III получено 30% γ-III, а из γ-III 50% α-III. Восстановление α-III (Na в сп.) с последующей лактонизацией к-той и окислением образующегося спирта (IV) CrO_3 в пиридине приводит к α-I, выход 23%. Принимается, что в α-I и β-I как гидроксил лактонного кольца при $C_{(5)}$, так и остаток пропионовой к-ты при $C_{(6)}$ находятся в *э*-положении. При восстановлении (Na в сп.) небольших кол-в α-III и β-III (менее 0,5 *г*), последующей лактонизации и окислении наряду с α-I образуется два новых изомера тетрагидросантонина: Iа, выход 5%, т. пл. 162—163° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{31}D$ —120° (*c* 1,13) и Iб, т. пл. 96—98° (из эф.-петр. эф.). Гидролиз Iа и Iб и последующее окисление приводят соответственно к α-III и β-III; сделан вывод, что гидроксил при $C_{(5)}$ в Iа и Iб расположен аксиально и образует *цис*-лактонное кольцо. Каталитич. гидрирование α-III и β-III в р-ре лед. CH_3COOH над Pt (из PtO_2) приводит к соответствующим монокетокислотам (V) $C_{15}H_{24}O_4$: α-V, выход 70%, т. пл. 151—152° (из водн. сп.), $[\alpha]^{26}D$ —40° (*c* 0,9), и γ-V (Vб), выход 80%, т. пл. 182—183° (из водн. сп.), $[\alpha]^{27}D$ —64,6° (*c* 0,86). При восстановлении α-III и β-III $NaBH_4$ (∼ 20°, 1 час) выходы V 90%. По-видимому, CO-группа в V находится при $C_{(5)}$ и соседние группы создают пространственные затруднения. При действии $NaBH_4$ в кипящем спирте (1—2 часа) из 50 *мг* α-III получено 40 *мг* α-V и 10 *мг* в-ва, т. пл. 77—79° (вероятно IV), при окислении дающего Iа; в этих же условиях из β-III образуются β-V и масло, выход 17%, при окислении не дает кристаллич. продуктов. При восстановлении $LiAlH_4$ (в эф., кипячение 6 час.) из α-III образуется масло (вероятно, смесь изомерных триолов), при окислении дающее с хорошим выходом Iа, а из β-III кристаллич. триол $C_{15}H_8O_3$. выход 80%, т. пл. 212—215° (из водн. сп.), при окислении которого не удалось получить кристаллич. в-в. Все [α] определялись в спирте. Л. Хейфиц

11889. Синтез оксиаянина-В. Г о э л, Д ж а й н, С е ш а д р и (Synthesis of oxyayanin-B. G o e l R. N., J a i n A. C., S e s h a d r i T. R.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1369—1371 (англ.)

Оксиаянин-В (I) (см. РЖХим, 1956, 19407) синтезирован двумя методами. Смесь 4 *г* 2,5-диокси-ω,4-диметоксиацетофенона, 32 *г* ангидрида О-бензилизованилиновой к-ты (II) и 8 *г* Na-соли О-бензилизованилиновой к-ты (III) нагревалась (180—184°, 4 часа в вакууме); продукт р-ции извлечен кипячением с 80 *мл* 8% спирт. р-ра КОН. Осаждением CO_2 в водн. р-ре выделен 3′-бензилокси-6-окси-3,7,4′-триметоксифлавон (IV), выход 3,5 *г*, т. пл. 190—191° (из сп.). Смесь 3 *г* IV, 150 *мл* CH_3COOH и 12 *г* гексамина нагревалась 7 час. (100°), затем с 70 *мл* кипящей разб. (1:1) HCl (к-той) еще 30 мин., 5-формил-6,3′-диокси-3,7,4′-триметоксифлавон (V) экстрагировали $CHCl_3$, выход 0,8 *г*, т. пл. 209—211° (из бзл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 286° (разл.; из CH_3COOH). Р-р 0,5 *г* V в 3,5 *мл* 6%-ного водн. р-ра NaOH и 5 *мл* пиридина окислен 1,5 *мл* 5%-ной H_2O_2 (0°, 15 мин.), получен I, т. пл. 207—208° (из этилацетата-петр. эф.); триацетат (VI), т. пл. 214—216° (из этилацетата). Из 3 *г* 2,5-диокси-ω,4,6-триметоксиацетофенона, 25 *г* II и 6 *г* III (175—180°, 4 часа, в вакууме) аналогично IV получен 3′-бензилокси-6-окси-3,5,7,4′-тетраметоксифлавон (VII), выход 3,5 *г*, т. пл. 168—169° (из сп.). Проведена р-ция 1 *г* VII с 30 *мл* CH_3COOH

и 15 *мл* конц. HCl (1 час, 100°), выход 6,3′-диокси-3,5,7,4′-тетраметоксифлавона (VIII) 0,4 *г*, т. пл. 236—238° (из этилацетата); при более длительном кипячении образуется I. 0,25 *г* VIII и 1 *г* безводн. $AlCl_3$ в 20 *мл* абс. эфира грели 6 час. (35°), эфир удален, комплекс разложен разб. HCl, ацетилированием осадка (0,15 *г*) получен VI и из него I. А. Лютенберг

11890. О растении семейства мареновых, содержащем производные антрацена—*Morinda persicaefolia*. Строение мориндина (мориндозида). Пари, Нгуэн Ба Туок (Sur une rubiacée à dérivès anthracéniques, le *Morinda persicaefolia*. Constitution de la morindine (morindoside). Paris R., Nguyen Ba Tuoc), Ann. Pharmac. franç., 1954, **12**, № 12, 794—799 (франц.)

Из корней и стеблей *M. persicaefolia* выделены: мориндин (мориндозид) (I), мориндон (II), метиловый эфир триоксиметилантрахинона и небольшие кол-ва двух новых антрахинонов, т. пл. 270° и т. пл. 220°. При кислотном гидролизе I образует II, глюкозу и ксилозу, а при действии рамнодиастаза — II и примеверозу (III). По-видимому, в I молекула III связана с ОН-группой при $C_{(6)}$ молекулы II. О. Славина

11891. Новый оптически активный флаванон из листьев *Rhododendron farrerae* Tate. Артур (A new optically active flavanone from the leaves of *Rhododendron farrerae*, Tate. Arthur H. R.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3740—3742 (англ.)

Из листьев *Rh. farrerae* экстракцией эфиром (см. РЖХимБх, 1956, 1405) выделен 5,7,4′-триокси-6,8-диметилфлаванон —«фаррерол» (I), выход 0,85%, смесь (—)- и (±)-форм, т. пл. 207—218° (из воды+диоксан), $[\alpha]D - 16°$. Триацетат (±)-I, из смеси (±) и (—)-I, пиридина и CH_3COCl, 0°, т. пл. 192° (из CH_3OH затем из сп.), $[\alpha]D$ 0,02° (*c* 0,81). Рацемич. (±)-I получен: а) из триацетата (±)-I и разб. спиртов. H_2SO_4; б) из смеси (±)- и (—)-I фракционированной перекрист. из CH_3OH; в) рацемизацией смеси (±)- и (—)-I 0.2 н. KOH (сп.+вода; 2 дня); г) деметилированием маттеуцинола (HJ-к-та, в уксусном ангидриде или $AlCl_3$ в бензоле), т. пл. 223—224° (из воды+диоксан). Действием на (+)-I CH_2N_2 получен метиловый эфир маттеуцинола. Оксим (±)-I, т. пл. 253—255° (CH_3OH + вода). 2′,4′,6′,4-тетраацетатокси-3′, 5′-диметилхалкон (из триацетата (+)-I и уксусного ангидрида кипячением 9 час.), т. пл. 158—159° (из CH_3OH). В *Rh. championae*, *Rh. westlandii* и *Rh. simiarum* флавоноидные соединения не найдены. Все т-ры плавления исправлены. Л. Май

11892. Синтез ацетата дегидроподофиллотоксина. Уокер (Synthesis of dehydropodophyllotoxin acetate. Walker Gordon N.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2316—2318 (англ.)

Из смешанного метилэтилового эфира 2,3-дикарбокси-4-(3′,4′,5′-триметоксифенил)-6,7-метилендиокситетралона-1 (I) омылением и действием HCHO получен продукт (II), состоящий главным образом из дегидроподофиллотоксина; ацетилирование II привело к ацетату дегидроподофиллотоксина (III). Гидрированием II получен лактон 1-окси-2-оксиметил-3-карбокси-4-(3′, 4′, 5′-триметоксифенил)-6,7-метилендиокси-5,6,7,8-тетрагидронафталина $C_{22}H_{22}O_8$ (IV). Синтез I проведен описанным ранее путем (РЖХим, 1954, 34224), вместо Na при циклизации применен CH_3ONa, выход I 20%. Смесь 0,6 *г* I и 50 *мл* 2,5%-ного NaOH кипятили (30 мин.), добавили 1 *мл* HCHO, нагревали (100°, 30 мин.), р-р разбавлен, подкислен, выход II 0,45 *г*, содержит кристаллы двух типов, т. разл. 270—280° (из CH_3OH-этилацетата). Кипячением (1 час) 0,25 *г* II с 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получен III, выход 0,18 *г*, т. разл. 265—268° (из этилацетата). 0,4 *г* II в 50 *мл* лед. CH_3COOH гидрировано с 1 *г* 10%-ного Pd/C (2,8 *ат*, 1,5 часа, 80°), выход IV 0,2 *г*, т. пл. 230—232° (из CH_3OH-эф.); ацетат (V) $C_{24}H_{24}O_9 \cdot 0,5\ H_2O$, т. пл. 175—176,5° (из CH_3OH). Приведены данные УФ- и ИК-спектров I, II, III и V. А. Лютенберг

11893. Развернутые формулы калофиллолида, инофиллолида и калофилловой кислоты; синтез дигидроинофиллолида и дигидрокалофилловой кислоты. Полонская (Formules développées du calophyllolide, de l'inophyllolide et de l'acide calophyllique; synthèse du dihydro-inophyllolide et de l'acide dihydro-calophyllique. Polonsky Judith), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 25, 2961—2964 (франц.)

Установлены структурные ф-лы калофиллолида (I), калофилловой к-ты (II) и ее лактона — инофиллолида (III); они подтверждены синтезом дигидроинофиллолида (IV) и дигидрокалофилловой к-ты (V). При действии на I HJ + P, кроме описанных ранее в-в, выделен 2,3-диметил-5,7-диоксихроманон (VI), т. пл. 135—140°; VI синтезирован из флороглюцина и тиглиновой к-ты (VII), получены диацетат и монометиловый эфир VI. При действии на I $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ образуется II. Частичным гидрированием III получен IV, т. пл. 212—215°. При омылении IV образуется V, т. пл. 217—220°. Из 4-фенил-5,6′-(2′,2′-диметилхромано)-7-оксикумарина и хлорангидрида VII получен эфир $C_{25}H_{24}O_5$ (VIII),

I $R = CH_3CH{=}C(CH_3)CO$
$R' = CH_3O$
VIII $R = H$
$R' = CH_3CH{=}C(CH_3)COO$

II

т. пл. 153—155°, который при действии $AlCl_3$ по Фрису изомеризуется в IV. Идентичность природных и синтетич. IV и V установлена сравнением их т-р плавления, УФ- и ИК-спектров. Приведены данные УФ-спектров IV и VI. А. Лютенберг

См. также: Углеводы и родств. соед. 3877Бх, 3878Бх. Стероиды 13310, 13311, 13315—13318; 3376Бх, 3662Бх, 3663Бх, 389.Бх. Алкалоиды 12200—12204; 3887—3889. Витамины 13306. Антибиотики 13319 — 13321; 3711Бх, 3750Бх, 3754—3761Бх, 3771Бх. Аминокислоты и белки 10860; 3394Бх, 3432Бх, 3460Бх, 3481Бх. Др. природн. в-ва 3731Бх.

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Г. С. Колесников, Ю. С. Липатов*

11894. Инфракрасные исследования полипептидов, родственных шелку. Эллиотт, Малком (Infrared studies of polypeptides related to silk. Elliott A., Malcolm B. R.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 4, 528—536 (англ.)

Исследованы поляризационные ИК-спектры поглощения и рентгенограммы растворимых в воде шелковой пряжи и волокна *Anaphe moloneyi* (АМ), полученных различными способами, полиглицина и шелковых волокон *Bombyx mori* (BM). Пленки растворимой в воде спиральной α-формы шелка были получены путем отливки на поверхности ртути р-ра шелка в трифторуксусной к-те и последующей сушки на воздухе, а также осаждением водой. При прокатке полученных пленок

образуется вытянутая, нерастворимая в воде, β-форма. Ориентированные пленки β-полиглицина были получены таким же способом из р-ра в дихлоруксусной к-те. При осаждении полиглицина из р-ра получается α-форма, имеющая спектр поглощения, отличающийся от спектра β-формы. При нагревании образцов в вакууме до 170° (1 час) или давлении до 3200 *кг/см²* в спектрах изменений не наблюдается. В спектре полиглицина наблюдаются частоты: β-форма NH у 3300 $см^{-1}$, C = O у 1632 $см^{-1}$ и серия частот NH деф. у 1521 $см^{-1}$ и CH у 1434 $см^{-1}$; α-форма NH у 3290 и 3095 $см^{-1}$, C = O у 1648 $см^{-1}$, NH деф. у 1558 $см^{-1}$ и CH 1418 $см^{-1}$. Полосы поглощения 1015 $см^{-1}$ β-формы и 1026 $см^{-1}$ α-формы служат для определения чистоты полученной α- или β-формы. На рентгенограмме α-полиглицина отсутствует кольцо, соответствующее межплоскостному расстоянию 1,16А, характерное для β-полиглицина, и α-форма не может быть вытянутой. Относительно закрученности спирали α-формы однозначные данные не получены. Из ИК-спектров и рентгенограмм следует, что водородная связь в шелке возможна как внутримолекулярная, так и межмолекулярная. Так как АМ и ВМ состоят из частей молекул глицина и аланина, то в их спектрах поглощения наблюдается ряд общих частот, из которых 924 и 966$см^{-1}$ отнесены к скелетным колебаниям, 1166—1168, 1446—1447 и 1452—1454 $см^{-1}$ отнесены к колебаниям CH_3-групп и 1220—1235 $см^{-1}$ к колебаниям амидных групп.

Е. Покровский

11895. **Инфракрасные спектры и структура протеинов шелковичных желез. Л е н о р м а н** (Infra-red spectra and structure of the proteins of the silk glands. L e n o r m a n t H.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 4, 549—553 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения растворимого в воде фиброина и протеинов шелковичных желез. В обоих в-вах наблюдались характеристич. полосы поглощения протеинов у 1650—1535 $см^{-1}$; слабые полосы поглощения в протеинах у 1200—950 $см^{-1}$ приписаны фосфорным примесям, содержащимся в железах. При выдавливании и вытягивании протеинов в ИК-спектре появляются полосы поглощения у 1625 и 1515 $см^{-1}$, соответствующие β-структуре. В дейтерированных протеинах в р-ре в D_2O наблюдается при высушивании смещение полосы поглощения у 1465 $см^{-1}$ к 1450 $см^{-1}$. Исследованные протеины очень чувствительны к механич. воздействиям, подобно осажденным ацетоном фиброинам, и легко превращаются из α-формы в β-форму, в то время как при нагревании до 100° в течение 3 мин. не происходит никаких заметных изменений. Исследованные протеины и фиброин отличаются от других протеинов наличием полосы поглощения средней интенсивности у 1235—1240 $см^{-1}$, исчезновением полос поглощения 1580 и 1550 $см^{-1}$ в р-ре в D_2O и небольшим смещением пептидной полосы поглощения при растворении дейтерированных образцов от 1450 $см^{-1}$ (сухой образец) к 1465 $см^{-1}$ (раствор в D_2O). Нерастворимость протеинов прямо связана с превращением α-формы в β-форму. При наматывании шелковой нити шелковичным червем происходит не только кристаллизация из пересыщ. р-ра, но и заметные изменения конфигурации пептидных цепей.

Е. Покровский

11896. **Элементы термодинамической теории макромолекул-полиэлектролитов. I. Скалярная теория макромолекул в разбавленном растворе. М а р м а с с** (Éléments de la théorie thermodynamique des macromolécules-polyélectrolytes. I. Théorie scalaire des macromolècules en solution diluée. M a r m a s s e C l a u d e), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 6, 501—505 (франц.)

Развивается скалярная теория термодинамики р-ров полиэлектролитов с жесткими макромолекулами. В предположении, что распределение зарядов в полиионе подчинено законам больцмановской статистики, рассчитываются энергии взаимодействия между отдельными зарядами. Предположение о жесткости макромолекул имеет бесспорный физ. смысл, по крайней мере для обширного класса полимеров типа кератина. В принципе теория может быть распространена и на другие типы макромолекул. На основе анализа процесса ионизации рассмотрены «элементарные процессы» и рассчитаны основные термодинамич. функции. Геометрия макромолекул при этом явным образом вводится в выражения, связывающие для каждой степени ионизации среднюю стандартную свободную энергию и среднюю константу равновесия. Далее рассчитываются энтропии для различных распределений зарядов при различных степенях ионизации, и на основе подобного описания единичных макромолекул строится термодинамич. модель р-ра в целом, отражающая как геометрич., так и электрич. свойства составляющих его полиионов. С помощью этой модели рассчитывается в первом приближении потенциал в любой точке р-ра. С. Френкель

11897. **Влияние сшивания на свойства карбоксильных полимеров. I. Кажущаяся константа диссоциации полимеров акриловой и метакриловой кислот. Ф и ш е р, К у н и н** (Effect of cross-linking on the properties of carboxylic polymers. I. Apparent dissociation constants of acrylic and methacrylic acid polymers. F i s h e r S a l l i e, K u n i n R o b e r t), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 8, 1030—1032 (англ.)

Определены кажущиеся константы диссоциации для сшитых полиакриловой и полиметакриловой к-т в водн. р-ре 1*M* KCl в присутствии KOH. pK_a определялась по ур-нию Гендерсона—Хассельбаха: $pH = pK_a - n \lg[(1 - \alpha)/\alpha]$, где *n*-константа и α-доля нейтрализованного полимера в предположении, что вся добавленная щелочь взаимодействует с карбоксильными группами полимера. Изменение pH среды со степенью нейтр-ции показывает, что с ростом молярной доли сшивающего агента-дивинилбензола степень диссоциации к-т уменьшается. Определены значения pK_a и *n* и найдена зависимость pK_a от молярной доли акрилата *m* в полимере вида: $pK_a = pK_a(m = 1)[2 - m]$. Значения $pK_{a(m=1)}$ при $m = 1$ совпадают со значениями для несшитых полимеров. Исследовано также сшивание другими агентами. Зависимость pK_a от молярной доли к-ты одинакова для различных сшивающих агентов; авторы считают, что природа мономерной к-ты и ее конечная конц-ия в полимере определяют степень диссоциации поликислоты. Не было найдено прямой связи между *n* и составом полимера; *n* зависит от природы и конц-ии сшивающего агента.

Ю. Липатов

11898. **Физико-химическое исследование белков из орехов *Sterculia foetida*. Ж у б е р** (A physico-chemical study of the proteins from the *Sterculia foetida* nut. J o u b e r t F. J.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 6, 252—256 (англ.)

Описано седиментационное поведение белков орехов *Sterculia foetida*, полученных путем экстракции из обезжиренной муки 10%-ным NaCl. При седиментации этого экстракта в ультрацентрифуге в фосфатном буфере pH 7 и ионной силы μ 0,31 выявляются 3 максимума — основной, с седиментационным коэфф. $s = 11,0$ ед. Сведберга и 2 побочных с $s = 17,2$ и 2,1. Приведена схема многократного фракционирования сульфатом аммония (ср. РЖХимБх, 1956, 5293), благодаря которому основной компонент удается выделить в чистом виде. Его константа седиментации $s_0 = 12,7$, а коэфф. диффузии $D = 3,27 \cdot 10^{-7}$, что в предположении парц. уд. объема 0,74 дает по ф-ле Сведберга мол. вес 362 000 и фрикционное отношение (по Сведбергу) $f/f_0 = 1,38$.

Средневесовой и «A-средний» коэфф. диффузии практически совпадают, что свидетельствует о высокой степени гомогенности белка. Наблюдавшиеся для других растительных белков процессы обратимой димеризации при изменении pH или μ (см. ссылку выше) в данном случае не имеют места. С. Френкель

11899. Система полимер—смешанный растворитель. V. Некоторые выводы из предыдущей работы. К а в а и (Note on polymer-mixed solvent system. V. Certain consequences of the previous treatment. K a w a i T ō r u), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28,** № 6, 396—403 (англ.)

Литературные эксперим. данные по осмотич. давлению и набуханию полимера в смешанном р-рителе сравниваются как с теоретич. значениями второго вириального коэфф. a_2, термодинамич. параметром взаимодействия между полимером и смешанным р-рителем μ, характеристич. вязкостью $[\eta]$, вычисленными автором с учетом селективной адсорбции, так и со значениями a_2, μ и $[\eta]$, вычисленными в предположении, что смешанный р-ритель ведет себя по отношению к полимеру как гомог. жидкость. На отдельных примерах показано, что имеется совпадение между эксперим. и вычисленными с учетом селективной адсорбции значениями a_2; вклад селективной адсорбции в a_2 тем больше, чем больше р-рители отличаются друг от друга. Эксперим. кривые зависимости $[\eta]$ от объемной доли р-рителя θ асимметричны по отношению к прямой $\theta = \theta_c$, что соответствует теоретич. кривой с учетом селективной адсорбции (θ_c — объемная доля р-рителя, при которой растворяющая способность смешанного р-рителя максимальна). Степень асимметрии кривой зависимости $[\eta]$ от θ тем больше, чем больше теплота смешения р-рителей и чем меньше θ_c. Подсчитано численное значение асимметрии кривой $[\eta]$ от θ для р-ра поливинилацетата в системе ацетон—вода и метанол—вода. Показано, что вклад селективной адсорбции в μ^*, найденную из измерений равновесного набухания для системы полистирол—дивинилбензол в смеси толуол-*n*-пропанол с добавлением осадителя, вначале возрастает, а затем уменьшается и дает отрицательные значения при 80%-ном составе пропанола. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 8264.

С. Котляр

11900. Поведение полимеров в растворе. V. Система из двух полимеров и одного растворителя. К а в а и, Н а к а м у р а (高分子溶液の溶解狀態に關する 研究. 第5報. 混合高分子-溶媒系の滲透壓について. 河合徹,中村好雄), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, **57,** № 1, 4—6 (япон.)

Измерено осмотич. давление систем, полученных попарным растворением нитрата целлюлозы, ацетата целлюлозы и поливинилацетата в ацетоне (20°), и вычислены параметры взаимодействия для каждой системы. Результаты согласуются с термодинамич. теорией (Scott R. L., J. Chem. Phys., 1949, **17,** 268—279). Сообщение VI см. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1952, **55,** 736 (Chem. Abstr, 1954, **48,** 7394).

Chem. Abstrs, 1955, **49,** № 3, 1407. Katsuya Inouye

11901. Взаимодействие между пластификаторами и полимерами. I. Совместимость ацетата целлюлозы и алкилфталатов. К а в а и, Ф у р у к а в а (高分子-可塑劑相互作用に關する研究. 第 1 報. 酢酸纖維素に對するアルキルフタレートの混和性. 河合徹, 古川孝志), 工業化學雜誌), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Indusr. Chem. Sec., 1954, **57,** № 6, 436—439 (япон.)

С целью получения параметров, выражающих сродство полимера к пластификатору, измерено осмотич. давление р-ров фракционированного ацетата целлюлозы в $(CH_3)_2CO$, смешанных с диметил- (I), диэтил-(II) и дибутилфталатом (III) (отношение $(CH_3)_2CO$ к фталату варьировалось от 1 : 1 до 1 : 6, т-ра 20°). Полученные данные рассмотрены с применением теории, предложенной ранее (Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, **25,** 336—341, Chem. Abstrs, 1953, **47,** № 20, 10332). Совместимость пластификатора с р-ром полимера убывает в следующем порядке I > II > III. Измерена также характеристич. вязкость этих систем при 30°.

Chem. Abstrs, 1955, **49,** № 6, 4323. Katsuya Inouye

11902. Форма частиц, полученных при кислотном расщеплении целлюлозы. В у д с (The shape of particles obtained by acid degradation of cellulose. W o o d s H. J.), Biochim. et biophys. acta, 1954 **14,** № 2, 283 (англ.)

Ответ на возражения (РЖХим, 1955, 42747) по работе Мукхерджи и Вудса (РЖХим, 1954, 28840).

С. Пронин

11903. К калориметрии высокополимеров. I. Определение интегральных теплот разбавления в широком интервале концентраций. Г о р к е, Е н к е л ь (Zur Kalorimetrie der Hochpolymeren. I. Bestimmung von integralen Verdünnungswärmen über den gesamten Konzentrationsbereich. G o r k e K., J e n c k e l E.), Z. Electrochem., 1956, **60,** № 6, 563—579 (нем.)

Описан адиабатич. дифференциальный калориметр для определения теплоты разбавления р-ров высокополимеров, выделяющейся в течение ~2 минут. Калориметр позволяет вести определения с точностью ~0,02 *кал.* Объем р-рителя в калориметре 800 *мл.* Возникающая вследствие разности температур (10^{-5}—10^{-6} град.) термо-э. д. с. (~10^{-8} *в*) термопар усиливается при помощи компенсатора с фотоэлементом, компенсируется и записывается через каждые 10 сек. Подробно описана методика работы с калориметром.

Ю. Липатов

11904. Молекулярно-весовое распределение некоторых полиэтиленов, полученных при низком давлении. В е с л а у (Die Molekulargewichtsverteilung einiger Niederdruckpolyäthylene. W e ß l a u H e r m a n n), Makromolek. Chem., 1956, **20,** № 2, 111—142 (нем.; рез. англ.)

Исследовано распределение по степеням полимеризации P в нескольких образцах полиэтиленов, полученных металлорганич. катализом по Циглеру. Образцы были разбиты на относительно узкие фракции методами осаждения и изменения р-рителей. Все операции проводились при т-рах 110—135°. Характеристич. вязкости $[\eta]$ фракций измерялись в декалине при 135°; пересчет на средневесовые мол. веса производился по ф-ле $\lg[\eta] = 0{,}63 \lg \overline{M}_w - 3{,}01$; далее методом Шульца (сглаживание ступенчатой кривой) строились интегральные кривые распределения по P, $I(P)$. $I(P)$ всех образцов имеют одинаковую форму и различаются по ширине. Образцы с одинаковыми $[\eta]$ обладают идентичными $I(P)$, независимо от метода их приготовления. Кривые необычно широки: большая часть их доходит до $P \approx 5 \cdot 10^4$; $[\eta]$ фракций покрывают весь интервал значений от 0,1 до 15 (100 *см³/г*), однако во всех образцах существенно преобладают низкомолекулярные фракции. Максимумы дифференциальных кривых распределения расположены в области очень малых P (< 1000); благодаря этому отношение $\overline{M}_w$ к среднечисленному мол. весу достигает иногда нескольких десятков. С известным приближением весовые дифференциальные функции распределения могут быть выражены эмпирич. соотношением $m_p = (\beta\sqrt{\pi})^{-1} \, ^{-1} \times$ $\times \exp(-\beta^{-2} \ln^2 P/P_0)$, где m_p — дифференциальная весовая доля, а параметры β и P_0 являются функциями средних значений $\overline{[\eta]}$ исходной смеси фракций; в интервале

$1 \leqslant [\eta] \leqslant 5{,}5 \lg P_0 = 1{,}57 \lg[\bar{\eta}] + 2{,}87$ и $\beta = 1{,}40 \lg [\eta] + 2{,}31$. P_0 существенно выше P_n (среднечисленной P), но меньше средневискозиметрич. P. С. Френкель

11905. Рассмотрение длинных разветвлений и молекулярных весов полиэтилена. **Мусса** (Considerations on the long branching and the molecular weights of polythene. Mussa Carlo), J. Polymer sci., 1956, 20, № 94, 223—224 (англ.)

Методом последовательных приближений получена основная кривая, характеризующая зависимость логарифма характеристич. вязкости р-ров полиэтилена от среднего мол. веса (M) для четырех идеально монодисперсных фракций полиэтилена. Полученные интегральные и дифференциальные кривые распределения M совпадают с вычисленными Бисли (РЖХим, 1956, 990). Вычислены параметры разветвления в соответствии с определениями Бисли. Н. Платэ

11906. Эбулиоскопический метод определения молекулярного веса полиэтилена. **Смит** (Measurement of the molecular weight of polythene by ebulliometry. Smith H.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 3, 402—409 (англ.)

Предложен эбулиоскопич. метод определения мол. весов (M) полиэтилена (ПЭ) при помощи прибора, описанного ранее (Ray, Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 809) и несколько усовершенствованного для повышения чувствительности метода. Точность отсчета изменения т-ры с помощью зеркального гальванометра составляет $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ град. (в области $M \sim 30\,000$), навеска ПЭ 0,03 *г* в 15 *мл* р-рителя — толуола, CCl_4 или *н*-октана, причем последний является наилучшим р-рителем, а наихудший — CCl_4. Показано, что при навеске $>0{,}1$ *г* зависимость подъема т-ры от навески во всех р-рителях линейная, а при меньших конц-иях наблюдается изгиб в случае толуола и *н*-октана, и кривая имеет минимум, что связано с адсорбцией ПЭ на поверхности достаточно разб. кипящих р-ров. Верхний предел определения M составляет 30 000 и ограничивается вспениванием р-ра, которое увеличивается с ростом M и препятствует точному измерению, но наиболее точные данные, совпадающие с данными определения M осмометрич. методом, лежат в области $M \sim 15\,000$. Н. Платэ

11907. О зависимости между числом вязкости и молекулярным весом у полистиролов от гемиколлоидной до макромолекулярной области. **Марцольф, Шульц** (Über die Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht bei Polystyrolen im hemikolloiden bis makromolekularen Bereich. Marzolph H., Schulz G. V.), Makromolek. Chem., 1954, 13, № 2-3, 120—129 (нем.)

Полимеризацией стирола в присутствии перекиси бензоила, $SnCl_4$ и H_2SO_4 получен ряд препаратов полистирола с мол. в. до $4 \cdot 10^4$. Образцы фракционировали 2- и 3-кратным осаждением метанолом из р-ра в метилэтилкетоне, а самые низкомолекулярные — осаждением водой из ацетонового р-ра. Полученные фракции очищали многократным переосаждением и освобождали от растворителя плавлением в вакууме. Для всех фракций полистирола определены вязкостное число Z_η в толуоле и средний численный мол. вес (M_n) криоскопией в бензоле по описанному ранее методу (РЖХим, 1956, 16280). Построенная автором кривая зависимости Z_η от M_n в области малых M_n (до 25 000) идет более полого, чем в области больших M_n. Такую зависимость авторы объясняют тем, что в области $M_n \geqslant 10^5$ вязкость определяется статистически свернутыми макромолекулами, а в области $M_n < 3\,000$ действует гидродинамика жестких шарообразных и эллипсоидальных частиц. Механизм полимеризации не влияет на Z_η в гемиколлоидной области. И. Слоним

11908. Вязкость высокомолекулярных растворов. **Исихара** (高分子溶液の粘性. 石原明), 科學, Кагаку, 1954, 24, № 5, 230—235 (япон.)

11909. Диффузия и капиллярное течение индифферентных газов в стеклообразном полистироле. **Шульц, Герренс** (Diffusion und Kapillarströmmung indifferenter Gaze im glasartigen Polystyrol. Schulz G. V., Gerrens H.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 7, № 3-4, 182—206 (нем.)

Для характеристики различия в тонкой внутренней структуре стекол и расплавов полистирола (I) при т-рах ниже «точки замерзания» (T) применен метод диффузии инертных газов. Изучалась кинетика проникания этих газов в образцы блочного I (мол. в. Mn 128000, T 98°) и гемиполистирола (II) (мол. в. Mn 2650, T 71°). Анализ полученных данных, основанный на расчете констант диффузии (D) (по ур-нию Дюнвальда и Вагнера), показал, что процесс поглощения газа проходит в две стадии. Первая, завершающаяся в несколько минут, характеризуется относительно высоким значением D (порядка 10^{-5} *см²сек⁻¹*) и представляет собой проникновение газа в систему узких капилляров, являющихся характерным структурным элементом органич. стекол, отличающим их от переохлажденных расплавов. Вторая стадия — подлинная диффузия газа из капилляров в области, заполненные в-вом I, протекает в течение ряда дней с меньшей скоростью (D порядка 10^{-7}). Различие в значениях D для разных инертных газов (He, Ar, H_2, N_2) и для двух изученных образцов I относительно невелико. Найдено, что средний радиус капилляров равен ~10 А. Данные о скорости диффузии во второй стадии позволили вычислить диффузионный путь, характеризующий расстояние между капиллярами: $1{,}03 \cdot 10^{-6}$ *см* для блочного I и $1{,}62 \cdot 10^{-6}$ *см* для II. Возникновение капиллярной системы при охлаждении I ниже T авторы объясняют некоторой степенью упорядочения молекул, располагающихся параллельно в небольших областях. Это приводит к различию в коэфф. расширения по разным направлениям, к анизотропии контракции и напряжений. Ниже T, при прекращении микроброуновского движения, выравнивание напряжений возможно только путем смещения областей относительной упорядоченности, сопровождающегося разрывом непрерывности структуры, т. е. образованием капилляров. С. Гликман

11910. Микроскопическое исследование диффузии водных растворов кислот и щелочей в поликапралактам. **Долежел** (Mikroskopické sledování difuse vodných roztoků kyselin a zásad polykaprolaktamem. Předběžné sdělení. Doležel Břetislav), Chem. průmysl, 1956, 6, № 7, 281—283 (чеш.; рез. русс., англ.)

Разработана методика микроскопич. исследования диффузии водн. р-ров к-т и щелочей в поликапролактам, позволяющая установить оптимальную толщину полиамидных защитных пленок. Из полученных результатов вычислен коэфф. диффузии (D) 0,1 н. р-ра H_2SO_4 в поликапролактам и энергия активации этого процесса. $D = 12{,}7 \exp(-13450/RT)$ *см²/сек*. Резюме автора

11911. Электрохимия дисперсий высокополимеров. I. Влияние диализа на свойства синтетических латексов. **Панич Р. М., Воюцкий С. С.**, Коллоид. ж., 1956, 18, № 3, 326—331 (рез. англ.)

Изучено влияние диализа на свойства латексов сополимера винилиденхлорида и дивинила (70 : 30) (I) и одного из полярных производных дивинила. В качестве водн. фазы для латексов использованы олеат и нафтенат аммония. Показано, что pH латексов после

диализа снижается до значения 4,6—5,3 и все мыло переходит в соответствующую жирную к-ту. Агрегативная устойчивость глобул уменьшается, хотя и сохраняется в течение некоторого времени вследствие присутствия той же к-ты или других стабилизаторов на поверхности глобул. Диализ сопровождается уходом из латекса значительного кол-ва мыла. Методом кондуктометрич. титрования латексов р-ром олеата Na определены крит. кон-ции мицеллообразования мыла в р-ре, отвечающие образованию вокруг глобул сплошного мономолекулярного слоя стабилизатора, и показано, что в результате диализа степень покрытия глобул в случае I падает от 68,2 до 20—35%, а размер частиц возрастает благодаря агрегации и уходу из системы стабилизатора. Устойчивость латексов к электролитной коагуляции при не слишком длительном диализе повышается. Подтверждено значение термодинамич., а не структурно-механич. фактора в устойчивости достаточно концентрированных диализованных латексов с малым содержанием мыла. Н. Платэ

11912. Рентгенографическое исследование механизма кручения волокна. I. О рентгенограмме крученой нити моноволокна поликапроамида. Футино, Араи, Такаги (撚りの構造に關する X 線的研究. 第 1 報. ポリカプロアミド纖維の捩りについて. 淵野桂六, 新井克育, 高木宗一), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose. Ind., Japan, 1954, **10**, № 9, 394—398, I—II (япон.; рез. англ.)

11913. Тонкая структура монозамещенных полигликолевых эфиров. Реш (Feinstrukturprobleme an monosubstituierten polyglykoläthern. Rösch M.), Kolloid.-Z., 1956, **147**, № 1-2, 79—81 (нем.)

В согласии с литературными данными, исследования автора показывают, что прирост длины полиэтиленоксидной цепи на одну этиленоксидную группу равен ∼2 А. Расчет для зигзагообразной цепи по известным величинам атомных расстояний и валентных углов дает для инкремента 3,4 А. Сокращение длины цепи на 43% связано с образованием извитой спиральной структуры. Построены модели структуры додецилового спирта, этерифицированного десятью этиленоксидными группами, показывающие сокращение длины цепи благодаря образованию извитой структуры. И. Слоним

11914. К исследованию клеев электронной диффракцией. Ямагути (Zur Untersuchung von Klebmittel durch Elektronenbeugung. Yamaguchi Shigeto), Kolloid-Z., 1956, **148**, № 3, 174 (нем.)

Отмечается, что при покрытии поверхности стекла слоем пластмассы на основе акриловой к-ты (I) электронограммы выявляют существование ясной текстуры. Текстура не появляется при покрытии I металлич. поверхностей, а также Na-K-стекла. Автор считает, что наличие текстуры может служить критерием пригодности макромолекулярного в-ва в качестве клея. С. Френкель

11915. Коэффициент преломления и размер частиц как факторы в инфракрасной спектрофотометрии поливинилхлорида. Харви, Стюарт, Ачхаммер (Index of refraction and particle size as factors in the infrared spectrophotometry of polyvinyl chloride. Harvey Mary Reiney, Stewart James E., Achhammer Bernard G.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, **56**, № **4**, 225—235 (англ.)

Для получения ИК-спектров в-в, которые нельзя измельчить до размеров частиц, сравнимых с длиной волны падающего света, использовалось прессование их с в-вами, имеющими такой же коэфф. преломления, но прозрачных в ИК-области спектра. Для поливинилхлорида, имеющего коэфф. преломления $n^{27}D =$ $=1{,}548$, наиболее подходящим для прессования материалом является KBr с $n^{20}D = 1{,}56$. При прессовании поливинилхлорида с KBr можно использовать частицы размером до 110 μ. Получение спектров от неизмельченных частиц позволяет избежать деструкции исследуемых в-в в процессе размола или нагревания. При использовании жидкостей с соответствующим n для получения суспензии практически невозможно подобрать р-ритель без полос поглощения в широкой области спектра. Приведены спектры поглощения для частиц с размерами от 1 до 110 μ. Разработанная методика применена для получения спектров поглощения волокон найлона и бумаги при диаметре волокон до 30 μ. Е. Покровский

11916. Двойное лучепреломление кератиновых волокон. Окадзима (Birefringence of keratin fibre. Okajima Saburo), Mem. Fac. Technol. Tokyo Metropol. Univ., 1955, № 5, 55—64 (англ.)

Измерялось характеристич. двойное лучепреломление Г кератиновых волокон овечьей шерсти и шерсти ангорской козы, при различных режимах растяжения, а также при действии ряда физ. и хим. агентов (влага, пар, нагревание, обработка $Na_2S_2O_4$, Na_2S, $NaHSO_3$ и т. д.). Наблюдавшиеся изменения Г интерпретируются как результат изменения внутренней структуры кератина, сопряженного с возможным $\alpha \rightarrow \beta$-переходом полипептидных цепей и во всяком случае с изменением первоначальной степени упорядоченности, характерной для α-кератина. Прямые указания на $\alpha \rightarrow \beta$ переход, наблюдаемый рентгенографич. или ИК-методами, при данном методе исследования отсутствуют. Значительное понижение Г сопровождает обрыв дисульфидных мостиков, поддерживающих структуру α-кератина. Этот обрыв осуществляется под действием восстановителей или нагревания; сам по себе он еще не изменяет упаковку полипептидных цепей в волокне, но последующее микроброуновское движение их отдельных освободившихся участков приводит к потере упорядоченности и падению Г. При 60%-ном растяжении наблюдается резкий скачок Г, возможно, связанный с кристаллизацией цепей β-кератинового типа. С. Френкель

11917. Плавление полиакрилонитрила. Судзуки (ポリアクリロニトリルの溶解. 鈴木昭三), 科學, Кагаку, 1953, **23**, № 10, 535—536 (япон.)

11918. О химически активных группах в целлюлозе и ее свойствах. Жарковский Д. В., Уч. зап. Белорус. ин-та нар. х-ва, 1956, вып. 2, 93—98

Автор наблюдал в гидролизатах целлюлозы, разб. водой, образование с течением времени волокнистых осадков регенерированной целлюлозы. Предполагается, что они образуются за счет агрегации молекулярных цепей, не подвергшихся полностью гидролизу; агрегация объясняется проявлением межмолекулярных взаимодействий по неполярным группам цепей. На возможность такого взаимодействия указывают данные определения теплот смачивания целлюлозы бензолом, которые по порядку величины близки к теплоте смачивания водой. Ю. Липатов

11919. Исследование структуры синтетических полиамидных волокон. 7. Дифференциальная теплота растворения капронового волокна в муравьиной кислоте. Михайлов Н. В., Файнберг Э. З., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 2, 208—214

Измерены дифференциальные теплоты (ДТ) растворения ориентированного и неориентированного капроновых волокон в муравьиной к-те, которые аналогично ДТ сорбции воды (см. сообщение 6, РЖХим, 1957, 8274) имеют два постоянных значения. Как в случае сорбции, так и в случае растворения нулевому тепловому эффекту соответствует одна и та же молярная доля воды и муравьиной к-ты на 1 моль капролактама. Различия в значениях ДТ ориентированных и неориентированных волокон объяснены на основе представлений

о существовании в поликапролактаме по крайней мере двух типов водородных связей, один из которых относится к внутримолекулярным связям, переходящим в процессе холодной вытяжки волокна в межмолекулярные. Исходя из того, что при вытяжке кол-во связей, соответствующих большему значению ДТ растворения, уменьшается почти в 5 раз (с 8,82% сорбированной к-ты до 1,74%), авторы заключили, что в процессе вытяжки образуются более прочные связи. Более слабыми связями должны являться внутримолекулярные; поэтому авторы делают вывод, что процесс холодной вытяжки волокон протекает через раскрытие внутримолекулярных циклов, образованных этими связями, и через образование более прочных межмолекулярных связей, определяющих кристаллич. структуру поликапролактама. Авторы считают, что поскольку при вытяжке не происходит изменений в фазовом состоянии волокна, то физ.-мех. свойства волокна определяются лишь соотношением между различными типами связей. Ю. Липатов

11920. Механическая обработка высокополимеров. Гросман, Кингстон (Mechanical conditioning of high polymers. Grossman P. U. A., Kingston R. S. T.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, 6, № 4, 442—452 (англ.)

Предложена теория «механич. обработки» полимеров, т. е. изменения их свойств после приложения напряжения. Во многих случаях материал, испытавший после 1-го приложения напряжения необратимую деформацию, не испытывает ее при последующих приложениях напряжений, если они не превосходят 1-го напряжения. В этих случаях принцип суперпозиции не выполняется. Деформация полимера с учетом нелинейного процесса механич. обработки может быть описана ур-нием $\gamma(t) = (1/G)\{\sigma(t) + \int_0^t \sigma(\tau)[\varphi_d(t-\tau)+g(\gamma_p/\sigma)] \times d\tau\}$, где G — упругий модуль, σ^0 — напряжение, φ_d — функция ползучести для запаздывающей высокоэластич. деформации (для нее принцип суперпозиции выполняется) и g — некоторая функция от γ_p/σ (γ_p — необратимая деформация). Рассмотрены (в пренебрежении запаздывающей высокоэластич. деформацией) соотношения между ползучестью и релаксацией напряжения для различных видов функции g, и получены соответствующие этим функциям g функции ползучести φ_p для необратимой деформации. Показано, что сравнение ползучести и релаксации напряжения не позволяет судить о наличии или отсутствии механич. обработки. О. Птицын

11921. Корреляция механического, диэлектрического и ядерного парамагнитного поглощения для некоторых полимеров. Паулс (La corrélation de l'absorption mécanique, diélectrique et paramagnétique nucléaire pour certains polymères. Powles J. G.), Colloq. A. M. P. E. R. E., mars 1956. Inst. Phys. Univ. Genève, 1956, 107—114; Arch. sci., 1956, 9, fasc. spécial, 182—189 (франц.)

Обсуждаются преимущества параллельного исследования трех указанных в заглавии видов поглощения в твердых телах и, в частности, полимерах. Наряду с общей корреляцией соответствующих характеристич. частот (для резонансного поглощения) должны выявляться некоторые различия деталей, позволяющие глубже проникнуть в свойства твердых тел. Эти общие соображения иллюстрируются на примере полиизобутилена, полиметилметакрилата и полиметил-α-хлоракрилата, на основе ранее опубликованных литературных данных, включая данные автора. С. Френкель

11922. Частотная и температурная дисперсии в высокополимерах. Оноги, Уи (Frequency and temperature dispersions of high polymers. Onogi Shigeharu, Ui Kyuzaburo), J. Colloid Sci., 1956, 11, № 3, 214—225 (англ.)

Определены температурная и частотная зависимости компонент комплексного динамич. модуля для волокон из сополимера винилиденхлорида и винилхлорида в интервале т-р от —20 до +80° и частот 0,2—10^5 *гц*. Полученные данные обработаны на основании теории Ферри (РЖХим, 1956, 32678). Показано, что данные, полученные при разных частотах и при одной т-ре, могут быть приведены к данным, полученным при разных т-рах и постоянной частоте в хорошем согласии с экспериментом. Ю. Липатов

11923. Химическая релаксация напряжений в полиуретановых эластомерах. Оффенбах, Тобольский (Chemical relaxation of stress in polyurethane elastomers. Offenbach J. A., Tobolsky A. V.), J. Colloid Sci., 1956, 11, № 1, 39—47 (англ.)

При 90—130° изучалась релаксация напряжений при растяжении на 20% четырех образцов эластомеров: вулколланов, изготовленных из полиэфира (продукта конденсации адипиновой к-ты и смеси этилен- и пропиленгликолей) и дифенилметандиизоцианата и нафталин-1,5-диизоцианата или толуол-2,4-диизоцианата и сшивающих агентов (вода, бутандиол-1,4 и ароматич. диамины), а также адипрена В. Энергии активации релаксации равны 30—35 *ккал/моль*. Скорости падения напряжений в образцах отличались незначительно; исходя из этого и известной термич. неустойчивости уретановых группировок, предполагается, что наиболее вероятным местом разрыва полимерной сетки являются поперечные мостики 3-замещ. мочевины. Т. Гриценко

11924. Изучение вибрационных характеристик пластинки из поливинилацетата. Араи, Судзуки (鹽化ビニル板の振動特性. 荒井潔吉, 鈴木惠), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High. Polymers, 1953, 10, № 102, 412—417 (япон.)

11925. Релаксационные диэлектрические потери в полиметакрилате. Михайлов Г. П., Борисова Т. И., Дмитроченко Д. А., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 9, 1924—1928

В интервале частот 12—80 *гц* и т-р 17—120° исследованы диэлектрич. потери пластифицированного и непластифицированного полиметилметакрилата. Измерения проводились на мосте Шеринга, приспособленном для измерений в указанной области частот. Полученные результаты показывают, что изменение частоты в указанных пределах сказывается лишь на положении области максимума tg δ в стеклообразном состоянии; смещения области максимума tg δ в высокоэластич. состоянии не наблюдается. Добавление пластификатора влияет лишь на ориентационные процессы высокотемпературной релаксации. Авторы считают, что потери при высоких т-рах являются дипольно-эластическими, а при низких т-рах — дипольно-радикальными. Абс. значения потерь в стеклообразном состоянии существенно выше. Авторы считают, что дипольные потери обеих областей обусловлены ориентацией диполя группы $O = C - OCH_3$; в эластич. состоянии движение углеродной цепи тормозит свободное движение этих групп; при переходе в стеклообразное состояние, когда главные цепи стали неподвижными, а плотность упаковки не изменилась, полярные группы могут следовать полю с большей легкостью. Таким образом, подвижность полярных групп остается высокой при переходе в стекло, поэтому tg δ имеет здесь большее значение в противоположность тому, что наблюдается в случае механич. потерь, где главную роль играет сегментальное движение цепи. Высокая подвижность полярных групп объясняет, по мнению авторов, высокие качества полиметилметакрилата как органич. стекла с малой хрупкостью. Ю. Липатов

11926. Диэлектрические эффекты, вызванные отвердеванием некоторых органических соединений в электрическом или магнитном поле. Мак-Махон (Dielectric effects produced by solidifying certain organic compounds in electric or magnetic fields. McMahon W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3290—3294 (англ.)

Измерялись диэлектрич. характеристики смеси 5-нитро-3,4-дихлорортоксилола с его 3-нитро-4,5-изомером («нитровоск» I), смеси хлорированных нафталинов (II) и 3,4,5-трихлорортоксилола (III) после их затвердевания в электрич. или магнитном полях. При затвердевании в постоянном или переменном электрич. поле диэлектрич. проницаемость ε′ этих в-в становится выше нормального значения (в случае I — на 70%). Это увеличение изотропно, т. е. одинаково во всех направлениях и не зависит от направления поля при отвердевании. В магнитном поле происходит анизотропное изменение ε′: выше нормы в направлении поля и ниже нормы в поперечном направлении. В жидком состоянии никакого влияния поля на ε′ не наблюдается. В равной мере приложение поля после затвердевания также не отражается на ε′. Таким образом, влияние полей сказывается только в самом процессе перехода из жидкого в твердое состояние. В то же время указанные изменения ε′ никак не отражаются на микроструктуре или плотности I, II и III. Кроме того, I претерпевает фазовый переход в твердом состоянии; приложение поля при затвердевании не влияет на этот переход. Поскольку изменения ε′ не связаны с существенными морфологич. изменениями, следует предположить, что в случае магнитного поля имеет место диамагнитное спаривание молекул, но действие электрич. поля нельзя объяснить аналогичным механизмом (для диполей). Возможно, что при отвердевании молекулы агрегируют в беспорядочно распределенные зародыши (домены) твердой структуры, и поле способствует некоторой преимущественной ориентации в пределах доменов, так что поляризуемость последних оказывается больше суммы поляризуемостей образующих их молекул. С. Френкель

11927. Пьезоэлектрические свойства древесины и целлюлозных материалов. Баженов В. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., 1956, 20, № 2, 226—230

Обнаружены значительные пьезоэлектрич. эффекты у всех сортов древесины, причем более твердые породы дерева обладают пониженным значением пьезоэлектрич. модуля. Такими же пьезоэлектрич. свойствами обладают пластинки из ориентированной волокнистой древесной целлюлозы, а у неориентированных пластинок пьезоэлектрич. эффект отсутствует. Незначительные, но четкие пьезоэлектрич. свойства обнаружены в неволокнистых гидратцеллюлозных и нитроцеллюлозных пленках. Единство симметрии пьезоэлектрич. текстуры ∞: 2 во всех исследованных образцах явилось базой для теоретич. обобщения результатов опытов: у всех исследованных образцов ответственными за появление пьезоэлектрич. свойств являются молекулы целлюлозы. «Зернами» ПЭ текстуры целлюлозы являются линейные цепные полимерные молекулы, состоящие из β-*d*-глюкозы. Наличие в образцах текстуры ∞ : 2 связано с условиями ориентации молекул из р-ра. Эта текстура не имеет решетчатой ориентации и представляет собой пористую структуру, способную заполняться молекулами других в-в. Причина пористости усматривается в том, что между молекулами целлюлозы образуются беспорядочные водородные связи, что мешает построению плотной кристаллич. упаковки. В. Кушнер

11928. Разрыв при растяжении твердых пластмасс. Грантфест (The tensile rupture of hard plastics. Gruntfest I. J.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 96, 491—494 (англ.; рез. франц., нем.)

Разработан метод расчета прочности на разрыв для твердых пластмасс по известным значениям модуля M при разных т-рах. Принимается, что в точке разрыва наклон кривой в координатах сила F — относительная длина образца L равен нулю и что процесс разрыва происходит адиабатически. Рассчитывается адиабатич. кривая растяжения $F - L$, последовательно определяя деформации, требуемые для определенного увеличения т-ры ΔT по теплоемкости материала и средним значениям M в интервале $T - (T + \Delta T)$. Полученные значения прочности на разрыв для двух образцов полиметилметакрилата с разным содержанием пластификатора удовлетворительно совпадают с эксперим. величиной. При уменьшении сечения образца процесс разрыва уже не является адиабатическим, так как выделяющееся тепло успевает рассеяться, и прочность на разрыв возрастает. Большая прочность найлона связана с характером температурной зависимости M: с ростом т-ры M найлона сначала падает, а затем принимает постоянное значение. И. Слоним

11929. О способах снятия и истолкования термомеханических кривых. Регирер Е. И., Калантарова М. С., Коллоид. ж., 1955, **17**, № 6, 439—451

Снятие термомеханич. кривых (ТМК) для полимеров с двумя граничными точками проводилось по методике, описанной ранее (Каргин В. А., Соголова Т. И., Ж. физ. химии, 1949, **23**, 530). Для снятия ТМК могут быть использованы любые приборы, пригодные для измерения деформаций образца в широком диапазоне т-р. Указана связь ТМК с другими характеристиками деформаций полимера. ТМК можно рассматривать как сечение по оси времени «поверхности механич. свойств полимеров» построенной для данной нагрузки в трехмерной диаграмме: деформация, время и т-ра. Отмечено, что для некоторых полимеров смещаются граничные точки после нагрева. Наблюдаемая на ТМК *S*-образность вызывается суперпозицией размороженной упругости и испытательной нагрузки. Описан прибор термомеханограф, предназначенный для автоматич. снятия ТМК. Г. Беда

11930. О термомеханических измерениях. Малинский Ю М., Каргин В. А., Коллоид. ж. 1956, **18**, № 3, 372

Замечания к предыдущей работе (см. пред. реф.). Ю. Л.

11931. Приготовление и свойства волокон из смеси полимеров. III. Волокна из смеси полиакрилонитрила с шелком. Кейтс, Уайт (Preparation and properties of fibers containing mixed polymers. III. Polyacrylonitrile-silk fibers. Cates David M., White Howard J., Jr), J. Polymer Sci., 1956, **21**, № 97, 125—138 (англ.; рез. франц., нем.)

Волокна, содержащие полиакрилонитрил и шелк, были получены путем прядения с применением водн. р-ра $ZnCl_2$ (56% $ZnCl_2$ по весу) в качестве р-рителя. Содержание полимеров в волокне менялось от 100 до 20% полиакрилонитрила. Смешанные полимеры обладают хорошей совместимостью: р-ры конц-ии ~3% в 56%-ном водном р-ре $ZnCl_2$ не расслаиваются в течение длительного времени. Исследованы различные свойства волокон (адсорбция воды и красителей, электрич. сопротивление, механич. свойства) и проведено рентгенографич. исследование их. Полученные данные позволяют сделать вывод о наличии в волокнах небольших дискретных областей, образованных каждым полимером в отдельности; эти области не характеризуются ни сильной кристалличностью, ни сильной ориентацией. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 75147 Ю. Липатов

11932. Двухслойные эластомерные пленки. Дефрис, Шнейдер, Фрам, Леонард (Dilaminar elastomeric films. Defries Myron G., Schneider Louis, Fram Paul, Leonard Fred), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 95, 267—286 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследование ряда бутилакрилатакрилонитрильных сополимеров показало, что лучшими поверхностными свойствами обладает сополимер, содержащий 27% акрилонитрила, в то время как сополимер, содержащий 9,5% акрилонитрила и усиленный 30 частями полиэтилметакрилата и 6,5 частями окиси кремния, имеет наилучшие объемные свойства. Полученные двухслойные пленки обладали свойствами, промежуточными между составляющими компонентами. Предложены ур-ния для определения характеристик пленки по известным характеристикам их компонент. Результаты вычислений хорошо согласуются с экспериментом. Ю. Панов

11933. Испытания различных веществ, которые могут служить в качестве склеивающих материалов в оптике. Бесс, Демарк (Essais sur divers produits susceptibles de servir de colles en optique. Besse Yvonne, m-me, Demarcq Jean), Rev. optique, 1956, 35, № 1, 21—34 (франц.; рез. англ.)

Экспериментально изучены и сравнены свойства 9 синтетич. полимерных продуктов с точки зрения их пригодности для использования в качестве склеивающих материалов в оптике, т. е. обладающих следующими качествами: бесцветностью (показатель преломления между 1,51 и 1,58), отсутствием разъедающего действия на стеклянные поверхности, хорошей адгезией к стеклу и ее температурной, временной и механич. устойчивостью, стойкостью к УФ-лучам, неядовитостью и т. п. (всего 12 требований). Показано, что лучше всех удовлетворяют этим требованиям два промышленных образца, известных под марками «ламинак 4128» (полиэфир) и «аралдит». Н. Платэ

11934. Изменения двойного лучепреломления во время сокращения ориентированных моноволокон полистирола. I. Изменения среднего двойного лучепреломления. Андрюс, Радд (Birefringence changes during retraction of oriented polystyrene monofilaments. I. Changes of average birefringence. Andrews R. D., Rudd J. F.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 9, 990—995 (англ.)

Исследовано изменение величины среднего двулучепреломления (ДП) 4 различных образцов моноволокон полистирола при сокращении их при 85°. Показано, что связь между уменьшением ДП во времени и сокращением длины не является линейной; ДП уменьшается значительно быстрее. В условиях, когда волокно поддерживается при постоянной длине, падение ДП в ~1000 раз меньше, чем при свободном сокращении. В первом случае падение ДП и уменьшение длины связывается с уменьшением степени молекулярной ориентации; во втором случае — с релаксацией внутренних напряжений. Для одного из волокон обнаружено, что при приближении к равновесному состоянию при сокращении ДП проходит через нуль и меняет знак. Это объясняется неучетом в опытах распределения ДП в образцах. Форма кривой зависимости ДП от длины не изменяется при изменении т-ры сокращения. Данные по падению ДП для различных образцов не могут быть приведены к общей кривой зависимости ДП от изменения длины или отношения растяжения. Это показывает, что ДП не является простой функцией длины или вытяжки. Авторы предположили, что падение ДП связано с распределением времени запаздывания в полимере. Предполагается, что для каждого времени запаздывания падения ДП и длины связаны постоянным коэфф. Была построена зависимость отношения наклонов кривых ДП и отношения растяжения от времени (эквивалентного времени запаздывания) в функции логарифма времени, т. е. производной ДП по отношению растяжения в зависимости от времени. Однако и при таком построении кривые для различных образцов не совпадают. Это показывает, по мнению авторов, что фактором, который необходимо учитывать при рассмотрении ДП, являются внутренние напряжения. Ю. Липатов

11935. Реологическое исследование вязко-эластических монослоев. III. Ока, Сато (單分子粘彈性膜のレオロジー. III. 岡小天，佐藤良泰)，小林理學研究所報告，Кобаяси ригаку кэнкюсё хококу, Bull. kobayasi Inst. Phys. Res., 1955, 5, № 2, 96—107 (япон.; рез. англ.)

Дано математич. рассмотрение результатов работ (РЖХим, 1954, 16099; 1955, 5377; 1956, 7247) по исследованию вязко-эластических свойств монослоев различных белков и полипептидов квазистационарным методом. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 3988. Резюме авторов

11936. Полимеризация этилена и других олефинов. Циглер, Хольцкамп, Брейль, Мартин (Polymerisation von Äthylen und anderen Olefinen. Ziegler Karl, Holzkamp E., Breil H., Martin H.), Angew. Chemie, 1955, 67, № 16, 426 (нем.)

Новый способ полимеризации этилена (I) при атмосферном давлении основан на применении катализатора (II), состоящего из триэтилалюминия (III) с малыми добавками Ni. Добавление Ni способствует протеканию р-ции вытеснения III из образовавшихся при полимеризации высших алюминийалкилов. Найдены добавки, заменяющие Ni, и приготовлены еще более активные катализаторы полимеризации I. Получены образцы полиэтилена (IV) с мол. в. 20000—3000000, имеющие высокую степень кристалличности и линейное строение (ИК-спектр указывает на отсутствие CH_3-группы). Образцы IV с мол. в. 100000—3000000 дают нити, сходные с полиамидным волокном. Предполагается, что полимеризация I при низком давлении протекает по анионному механизму, аналогично ступенчатой р-ции образования металлоорганич. соединений. Применение II позволило получить сополимеры I и α-олефинов (V). Найден способ получения полимеров V при низких давлениях, которые несколько раньше были получены Натта. С. Каменская

11937. О взаимодействии перекисей диацилов с третичными аминами. Хорнер (Zur Umsetzung von Diacylperoxyden mit tertiären Aminen. Horner L.), J. Polymer Sci., 1955, 18, № 89, 438—439 (нем.)

Приведена предложенная ранее автором схема взаимодействия перекисей диацилов с третичными аминами и сделаны замечания к статье японских химиков (РЖХим, 1956, 75164), неправильно цитировавших эту схему. С. Виноградова

11938. Полимолекулярность и форма молекул полимеров метилметакрилата и их зависимость от условий полимеризации. Эрикссон (Polymolecularity and molecular shape of methyl methacrylate polymers and their dependence on the conditions of polymerization. Eriksson A. Fredrik V.), Svensk kem. tidskr., 1956, 68, № 5, 301—322 (англ.)

Изложение работ автора (Acta chem. scand., 1949, 3, 1; РЖХим, 1954, 19697, 28642; 1956, 78288; 1957, 1114). А. Праведников

11939. Азосоединения. XVI. Реакция обрыва в случае модельных полистирольных радикалов. Овербергер, Файнстон (Azo compounds. XVI. The termination reaction for a model polystyrene radical. Overberger C. G., Finestone A. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1638—1640 (англ.)

С помощью ИК-спектроскопии и данных элементарного анализа определено строение продуктов, образующихся при распаде 1,1′-*азо*-ди-(1,3-дифенилпентана) (I) в р-ре бромбензола при 89,7 и 144,25° (модельные соединения при ИК-спектроскопии 1,3-дифенил-1-пентен и 1,3-дифенилпентан). Показано, что >90% продуктов р-ции образуется в результате рекомбинации 1,3-дифенилпентильных радикалов. Определена константа скорости распада I при 89,7° в бромбензоле ($1,5\cdot 10^{-5}$ сек.$^{-1}$) и при 118,8° в ксилоле ($5,6\cdot 10^{-4}$ сек.$^{-1}$). Сообщение XV см. РЖХим, 1956, 64791. А. Праведников

11940. Полимеризация акриловых эфиров в растворе. II. Влияние условий полимеризации. III. Распад перекиси бензоила. Судзуки, Татэмити (アクリル酸エステルの溶液重合に關する研究. 第2報. 重合に及ぼす諸因子の影響(續). 第3報. 過酸化ベンゾイル (B.P.O.) の分解について. 鈴木重成, 立道秀麿), 工業化學雑誌, Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 11, 884—875; № 12, 929—930 (япон.)

II. На основании рассмотрения результатов предыдущей работы (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 7318) сделан вывод, что р-ция полимеризации метилакрилата в р-ре имеет 2-й порядок. Обсуждено также изменение вязкости в ходе полимеризации (максим. вязкость наблюдается при промежуточной степени полимеризации).

III. Установлено, что р-ция распада перекиси бензоила (0,5—5 вес. %) в р-ре 20 *мл* C_6H_6+ 5 *мл* метилакрилата при 60—80° имеет 1-й порядок. Энергия активации равна 34—35 *ккал/моль* (йодометрич. определение перекиси в атмосфере CO_2 после предварительного осаждения полимера из р-ра при помощи CH_3OH). Рассмотрена кинетика р-ции на основе механизма, предложенного ранее (см. J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1686.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14288. K. J.

11941. Реакции передачи цепи. Мацумото (連鎖移動反應. 松本昌一), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 3, 62—69(япон.)

11942. Участие растворителя в радикально-цепных реакциях. Часть 1. Кинетический анализ. Часть 2. Скорости полимеризации в бензольном растворе. Часть 3. φ-факторы при полимеризации в растворе. Бернетт, Лон (Solvent participation in radical chain reactions. Part 1. Kinetic analysis. Part 2. Rates of polymerization in benzene solution. Part 3. φ-Factors in solution polymerization. Burnett G. M., Loan L. D.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 2, 214—218.; 219—225; 229—230 (англ.)

1. Исходя из предположения, что радикал, образованный при взаимодействии носителя цепи с р-рителем, может реагировать не только с исходным в-вом, давая новую цепь, но и с подобным самому себе радикалом и с носителем цепи, обрывая цепь, авторы предлагают кинетич. схемы для р-ций полимеризации, сополимеризации и окисления в р-ре. Кинетич. ур-ния выведены для случая длинных кинетич. цепей. Выведены также ур-ния изменения состава реагирующих в-в при сополимеризации в р-ре. Для скорости полимеризации R получено ур-ние $R = k_p A^2 R_{\text{ин}}^{1/2} [k_{aa}A^2 + 2k_{ar}C_1AS + k_{rr}C_1^2S^2]^{-1/2}$ (1), где $R_{\text{ин}}$ — скорость инициирования, A и S — конц-ии мономера и р-рителя, k_p, k_{aa}, k_{ar} и k_{rr} — константы скоростей р-ции роста цепи, р-ции обрыва при взаимодействии полимерных радикалов между собой, полимерного радикала с радикалом. образованным из р-рителя, и радикалов, образованных из р-рителя между собой, C_1 — отношение константы скорости р-ций передачи цепи через р-ритель к константе скорости р-ции радикала из р-рителя с мономером.

2. Начальная скорость полимеризации метилметакрилата (I), метилакрилата (II), и винилацетата (III), инициированной 2,2-*азо*-изобутиронитрилом, измерена с помощью дилатометра при 50—80° в широком интервале изменения конц-ии мономера в бензоле. При конц-ии I >20% скорость полимеризации 1-го порядка по конц-ии мономера, <20% порядок повышается до 2-го. Добавки небольших кол-в бензола к II резко снижают скорость полимеризации. При конц-ии II, равной ∼50%, кажущийся порядок р-ции проходит через минимум (1,7). При малых конц-иях II порядок р-ции ≃ 2. Для III порядок сильно повышается при увеличении конц-ии бензола. Показано, что полученные формы кривых зависимости скорости р-ции от конц-ии мономера согласуются с ур-нием (1).

3. Из опытных данных, полученных в части, 2, по ур-нию (1) вычислены величины $\varphi = k_{ar}(k_{aa}k_{rr})^{-1/2}$. Для I, II и III φ равно соответственно 1,9, 3,5 и 13,2. А. Чайкин

11943. Влияние вязкости полимеризационной системы на кинетику полимеризации. Праведников А. Н., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 2, 495—498 См. также РЖХим, 1956, 22623.

11944 Молекулярные веса полиметилметакрилата, подвергшегося термической деструкции. Харт (Molecular weights of thermally degraded polymethyl methacrylate. Hart Victor E.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 56, № 2, 67—71 (англ.)

Определены скорость образования летучих продуктов и изменение мол. веса полимера при термич. деструкции полиметилметакрилата с мол. в. 146 000, полученного полимеризацией в присутствии перекиси бензоила (образец I), и с мол. в. 5 030 000, полученного полимеризацией в массе без инициатора при —25 и —35° (образец II). За время нагревания до 320° I разлагается на 48%, в то время как II только на 8%; в дальнейшем, после достижения постоянной т-ры логарифм отношения веса полимера в данный момент времени к весу исходного полимера является линейной функцией от величины, обратной мол. весу полимера, однако наклон прямой в случае I меньше, чем в случае II (при 320°). Высказано предположение, что уменьшение мол. веса полимера происходит главным образом в результате распада радикалов, образовавшихся при передаче цепи через полимерные молекулы; обрыв цепи происходит при переходе радикала в газовую фазу после того, как его размеры уменьшатся вследствие отщепления молекул мономера до достаточно малой величины. Из собственных и литературных данных вычислена энергия активации р-ции передачи цепи через полимер (29 *ккал/моль*). А. Праведников

11945. Изучение устойчивости поливинилхлоридов. I. Эффект суммирования теплового воздействия на термическую устойчивость. Ямада. II. Выяснение влияния УФ-света и кислорода. Ямада, Коямa (鹽化ビニルコンパウンドの安定性に關する研究. 第1報. 熱安定性におよぼす熱履歴の累積効果について. 山田昌男. 第2報. 紫外線と酸素の影響の検出について. 山田昌男, 小山浩), 電氣試驗所彙報, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1955, 19, № 9, 666—672; № 11, 832—836; Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, 29, № 6, 463—470 (японск., рез. англ.)

I. При нескольких различных т-рах с помощью бумаги, смоченной красным конго, определен индукционный период дегидрохлорирования двух образцов поливинилхлоридов, характеризующий термич. устойчивость этих соединений. Показано, что при изменении т-ры или при прерывистом нагревании эффект теплового воздействия суммируется. Г. Бабкин

II. Установлено заметное сокращение индукционного периода процесса дегидрохлорирования поливинилхлорида при УФ-облучении и несколько меньшее

сокращение при старении в атмосфере O_2 (выделение HCl устанавливалось по бумажке, пропитанной красным конго и увлажненной глицерином). Замечено защитное действие (от деградации) сажи и других материалов и предложен метод исследования влияния тепла, света и других факторов на деградацию поливинилхлорида. Резюме авторов

11946. Денатурация бычьего сывороточного альбумина. Леви, Уорнер (Denaturation of bovine plasma albumin. Levy Milton, Warner Robert C.), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 2, 106—109 (англ.)

Исследована кинетика тепловой денатурации бычьего сывороточного альбумина (БСА) в интервале т-р 46,2—75,0° и в широком диапазоне кислых pH. За колич. меру денатурации принималась доля выпадающего в осадок белка. Эксперим. метод предусматривал применение «стоп-буфера», добавление которого к исследуемому (нагретому) р-ру ведет к немедленному осаждению денатурированного белка, при сохранении в р-ре нативного. Показано, что в интервале pH 0,8—4 денатурация БСА является р-цией 1-го порядка. Очевидно, определяющей ступенью денатурации является изомеризация или изменение структуры (напр., развертывание) глобул, за которыми следует полимеризация 2-го или высшего порядка. «Стоп-буфер» осаждает именно полимерную фракцию. Зависимость скорости денатурации от pH выражается ур-нием, выведенным в предположении, что стабильность БСА в указанной области pH существенно зависит от четырех протонно-донорных групп, вероятно, прототропных водородных связей. По температурной зависимости ур-ний скорости р-ции были рассчитаны термодинамич. аналоги (т. е. кинетич. константы были преобразованы в равновесные константы активации) для процессов активации этих четырех групп. Последующее обсуждение результатов приводит к заключению, что указанные группы не являются «обычными» прототропными группами белков (карбоксилы, аминогруппы и т. д.), если только они не претерпели существенных изменений в результате водородного связывания или другой внутримолекулярной р-ции. С. Френкель

11947. Полимеры и взаимодействие группировок. II. Реакция Фриделя—Крафтса для поливинилхлорида; путь к образованию поли-1,3-метилениндана. Тесье, Сметс (Polymers and group interactions. II. Friedel-Crafts reactions on polyvinyl chloride, a route to poly-1, 3-methyleneindans. Teyssié Ph., Smets G.), J. Polymer Sci., 1956, 20, № 95, 351—369 (англ.; рез. нем., франц.)

Проведена конденсация поливинилхлорида с бензолом, толуолом, ксилолом, псевдокумолом (I) и мезитиленом (II) в присутствии $AlCl_3$ в р-ре тетрагидрофурана, нитробензола, диметилформамида, циклогексанона и ацетона, а также в отсутствие р-рителя. Показано, что скорость р-ции определяется главным образом конц-ией катализатора (степень замещения рассчитывалась из данных анализа на Cl). Строение полученных при р-ции продуктов определено с помощью ИК-спектров (модельные в-ва — производные стирола и индана). Высказано предположение, что р-ция конденсации протекает в 2 стадии: 1) алкилирование ароматич. ядра, причем заместители входят в ядро преимущественно в соответствии с правилами ориентации (за исключением I и II и 2) внутримолекулярная циклизация с образованием 1,3-метилениндановой группировки; промежуточные продукты р-ции циклизации могут также, по мнению авторов, распадаться с разрывом полимерных молекул, что и приводит к уменьшению мол. веса полимера. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 7012. А. Праведников

11948. Реакции полимеризации в условиях получения полимеров с низким молекулярным весом. II. Состав жидкого полимера хлористого винила. Акиёси, Асо (低重合反應に關する研究. 第2報.鹽化ビニル液狀重合體の組成.秋吉三郎, 麻生忠二),工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 1, 60—61 (япон.)

Из ранее полученного жидкого полимера (см. сообщение I, РЖХим, 1956, 71871) изолированы следующие в-ва: карбоновая к-та, содержащая Cl, т. пл. 194°, предположительно ω-трихлор-*n*-толиловая к-та, Cl_3C-$(CH_2CHCl)_{4-5}Cl$, желтовато-коричневая вязкая жидкость, выделенная из CH_3OH, с мол. весом 433, $Cl_3CCH_2CHCl_2$ т. кип. 40—41° (4,7 *мм*), Cl_3C-$(CH_2CHCl)_2Cl$, т. кип. 89,3—89,7° (3,7 *мм*), Cl_3CCH_2CH-$(OH)CH_2CHO$-желтая жидкость, т. кип. 58—61 (2,5 *мм*)

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 2, 1363. K. Inouye

11949. Внутренняя полимеризация винильных соединений в волокне. I. Внутренняя полимеризация винилацетата из газовой фазы в шелковом волокне. Нэгиси, Араи (ビニル化合物の纖維內部重合に關する研究.第1報. 絹纖維內部に於ける酢酸ビニルの氣相重合について.根岸道治,新井幸三), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 10, 763—765 (япон.)

Шелковую ткань погружали в водн. р-р $(NH_4)_2S_2O_8$ (I) конц-ии 0,01—1% на 0,5—1 час, затем отжимали и подвешивали в сосуд, откачанный и заполненный паром винилацетата. Винилацетат полимеризовали в ткани при 1—70° в течение 2—11 час. Добавки гексадецилового эфира (0,1%), $NaHSO_3$, триэтаноламина, глицина, L-гистидина и т. д. к р-ру I ускоряют полимеризацию. При 30° продолжительность р-ции полимеризации 8 час. Энергия активации полимеризации ~ 8,5 *ккал/моль*.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 13225. Katsuya Inouye

11950. Фенолформальдегидные смолы. XVI. Исследование реакции теплового отверждения по уменьшению растворимости в C_2H_5OH. XVII. Исследование реакции теплового отверждения по уменьшению растворимости в C_2H_5OH и $(CH_3)_2CO$. Цурута, Сакураи. (フエノールホルムアルデヒド樹脂の研究. 第16報. エタノールによる熱硬化反應の觀察. 第17報. アセトンとエタノールによる熱硬化反應の觀察, 鶴田四郎, 櫻井淸), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 6, 462—463; № 7, 509—510 (япон.)

XVI. Бакелит А (I), полученный из фенола и HCHO (в молярных отношениях 1 : 1,0; 1 : 1,2) в присутствии NH_3, подвергли отверждению при 80, 90, 100° в течение различных промежутков времени (до 30 час.) и измеряли растворимость полученных образцов в C_2H_5OH при комнатной т-ре. Р-ция отверждения I имеет 2-й порядок и энергию активации ~ 34 *ккал/моль*.

XVII. Определялась растворимость в C_2H_5OH и $(CH_3)_2CO$ образцов смол, полученных из фенола и HCHO (в молярном отношении 1 : 1,2) в присутствии NH_3, при 90—110° в течение различных промежутков времени (до 5 час.). При обсуждении результатов принято, что р-ция получения бакелита «В» из I путем теплового отверждения проходит 3 стадии: 1) образование состояния А с энергией активации $E = 24$ *ккал/моль*, 2) образование смолы, нерастворимой в C_2H_5OH ($E = 34$ *ккал/моль*), 3) образование смолы, нерастворимой в $(CH_3)_2CO$ ($E = 24$ *ккал/моль*). Предыдущее сообщение см. Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1943, 46, 106.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 18, 11107; № 19, 11837. K. Inouye

11951. Фенолуротропиновые смолы. VI. Распад 1, 3, 5-триметилтриазоциклогексана под действием кислоты. VII. Влияние органических веществ на рас-

пад уротропина под действием кислоты. VIII. Распад 1,5-динитрозо-3, 7-ендометилен-тетразоциклооктана под действием к-ты. IX. Распад 3,7-диацетил-1,3,5,7-тетразобицикло-[3,3,1]-нонана под действием кислоты. Тада (ヘキサ三ン.フエノール樹脂の研究.第 6 報.トリメチル-1,3,5-トリアゾシクロヘキサンの酸による分解反應.第7 報.ヘキサミンの酸による分解反應に及ぼす有機物添加の影響.第8報.1,5-ジニトロソ-3,7.エンドメチレン=テトラゾシクロオクタンの酸による分解反應.第 9 報.1,5-ジアセチル-3,7-エンドメチレン-テトラゾシクロオクタンの酸による分解反應.多田彥二,工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 2, 88—90; № 6,445; № 7, 506—508; № 8, 603—605 (япон.)

VI. 1,3,5-триметилтриазоциклогексан (В), при прибавлении к нему к-ты, тотчас переходит в катион BH^+. Р-ция распада В под действием к-ты имеет первый порядок относительно конц-ии BH^+. Энергия активации этой р-ции равна 19 *ккал/моль*.

VII. Установлено, что CH_3OH, $(CH_3)_2CO$, глицерин в кол-вах до 0,8 *M*, существенно не влияют на скорость распада уротропина (0,0385 *M*) в присутствии HCl (0,091 *M*) при 30°. В тех же условиях формалин заметно снижает скорость распада.

VIII. Установлено, что распад 1,5-динитрозо-3,7-эндометилентетраазоциклооктана (I) под действием CH_3COOH (в буферной смеси $CH_3COOH + CH_3COONa$) является р-цией первого порядка. Константа скорости линейно растет с увеличением pH. Распад I под действием HCl при 25° является р-цией второго порядка относительно конц-ии I и к-ты. В последнем случае установлена линейная зависимость константы скорости р-ции от коэфф. активности. Энергия активации распада I под действием HCl равна 20,2 *ккал/моль*. При добавлении NaCl р-ция распада I в HCl ускоряется, причем константа скорости пропорциональна ионной силе.

IX. Исследован распад 3, 7-диацетил-1, 3, 5,7-тетраазобицикло-[3,3,1[-нонана (II) в буферном р-ре $CH_3COOH + CH_3COONa$, в р-ре HCl и р-ре HCl + +NaCl при 30°. Скорость распада II в буферном р-ре пропорциональна конц-ии ионов H^+, в р-рах HCl — конц-ии II и ионов H^+. Энергия активации в случае распада в HCl равна 23 *ккал/моль*. При добавлении NaCl константа скорости р-ции линейно растет с ионной силой. Часть V см. Chem. Abstrs, 1954, 48, № 2, 1052.

Chem. Abstrs. 1954, 48, № 14, 8583; № 18, 1108; № 19, 11837. Katsuya Inouye

11952. Анилино-формальдегидные смолы. IX. Изменение вязкости при образовании анилино-формальдегидных смол. Нода (アニリン樹脂に關する研究.第9報.アニリン樹脂生成時に於ける粘度變化について. 野田美芳),工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 7, 554—556 (япон.)

Исследовалась вязкость (вискозиметр Оствальда, 30°) смолообразных жидкостей, полученных при различных соотношениях анилина, HCl и формалина и различной глубине превращения. Повышение конц-ии формалина в реакционной системе приводит к образованию эмульсии и затем к желатинизации. Установлено, что поверхность стенок сосуда при 10—15° существенно не влияет на эту р-цию. Энергия активации смолообразования, вычисленная из измерений вязкости при нескольких т-рах <20°, равна 9,2 *ккал/моль*. Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 30655.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11836. K. I.

11953. О строении синтетических смол. Сообщение 2. О действии ароматических аминов на диметиленаминные, триметиленаминные и диметиленоэфирные мостики. Цигейнер, Вейксель (Über die Struktur der kunstlichen Harze. 2. Mitteilung: Über die Einwirkung von aromatischen Aminen auf Dimethylenamin- und Trimethylenamin- sowie Dimethylenäther-brücken. Zigeuner G., Weichsel H.), Monatsh. Chem., 1955, 86, № 1, 154—164 (нем.)

Установлено, что при действии анилина или *п*-толуидина (I) на 2,2′-диокси-3,5,3′,5′-тетраметил-(II), 2,2′-диокси-3,3′-диметил-(III), 2,2′-диокси-3,6,3′,6′-тетраметил-(IV) и 2,2′-диокси-4,6,4′,6′-тетраметилдибензиламин (V), на 2, 2′,2″-триокси-3,3′,3″5,5′,5″-гексаметил-(VI) и 2,2′,2″-триокси-5,5′,5″-три-*трет*-бутилтрибензиламин (VII), на 2,2′-диокси-3,5,3′,5′-тетраметилдибензиловый эфир (VIII) происходит разложение этих соединений с образованием соответствующих анилидов или *п*-толуидинов. Аналогично действует I на высокомолекулярные аморфные продукты, (IX и X соответственно), полученные конденсацией *п*-*трет*-бутилфенола с гексаметилентетрамином или конденсацией 1-окси-2,6-метилол-*п*-*трет*-бутилбензола. Разложение продуктов конденсации подобного типа при действии I предложено использовать как метод установления строения таких в-в. *п*-Оксибензиловые спирты и *п*-диоксидибензиловые эфиры, в отличие от соответствующих орто-соединений, не превращаются при действии I в кристаллич. в-ва. Различное поведение *о*- и *п*-оксибензиловых спиртов по отношению к I может быть использовано в качестве метода идентификации оксибензиловых спиртов, поскольку *о*-бензиловые спирты и *о,о′*-диоксиметилфенолы образуют кристаллич. *о*-оксибензилтолуидиды, тогда как *п*-оксибензиловые спирты и *о′ п*-диметилолфенолы превращаются в смолообразные продукты.

IX R=NH, X R=O

Действием антраниловой к-ты (XI) или ее метилового эфира (XII) на 4-окси-3,5-диметил- (XIII), 4-окси-2,5-диметил- (XIV) и 2-окси-3,5-диметилбензиловый спирт (XV) и на VIII получены анилиды, в которых стабильность связей CH_2 — N — обусловлена в первом случае влиянием карбоксильной группы, а во втором — пространственными влияниями. Аналогично I действует на II, VI и VIII мочевина (XVI). Из 0,5 *г* II и 1,0 *г* XVI или VI (3 часа, 160°) получают N-2-окси-3,5-диметилбензилмочевину (XVII), выход 95 и 55% соответственно, т. пл. 192°. Р-цией 1,0 *г* анилина с 0,5 *г* II (2 часа, 160°) получают 2-окси-3,5-диметилбензилфениламин, выход 67%, т. пл. 87° (из петр. эф.). Из 0,5 *г* II и 1,0 *г* I или VI (2 часа, 160°) получают 2-окси-3,5-диметилбензил-4′-метилфениламин (XVIII). выход 63 и 55% соответственно, т. пл. 98° (из петр. эф.). При тех же условиях из 1,0 *г* I и 0,5 *г* III получают 2-окси-3-метилбензил-4′-метилфениламин, выход 60%, т. пл. 76° (из гексана); из 1,0 *г* I и 0,5 *г* IV — 2-окси-3,6-диметилбензил-4′-метилфениламин, выход 61%, т. пл. 143° (из циклогексана); из 1,5 *г* I и 0,5 *г* VII — 2-окси-5-*трет*-бутилбензил-4′-метилфениламин, выход 50%, т. пл. 85° (из петр. эф.). Взаимодействием 1,0 *г* I с 0,5 *г* V (2 часа, 120°) получают 2-окси-4,6-диметилбензил-4′-метилфениламин, выход 61%, т. пл. 125° (из циклогексана). Из 0,5 *г* IX и 3,0 *г* I (1,5 часа, 160°) получают 2,6-ди-(*п*-толуидинометил)-4-*трет*-бутилфенол (XIX), выход 37%, т. пл. 108,5° (из петр. эф.), и 2-окси-5-*трет*-бутилбензил-4′-метилфениламин, т. пл. 85°. Р-цией 0,7 *г* V с 2,5 *г* 2,4-диметилфенола (3 часа, 150°) получают 2,4,6-*трис*-(2-окси-3,5-диметилбензил)-3,5-диметилфенол, т. пл. 209° (из ксилола). Из 1,5 *г* XVI и 0,5 *г* VIII (2 часа, 160°) получают XVII, выход 74%. Взаимодействием 1,0 *г* I с 0,5 *г* VIII (1,5 часа, 160°) или с 0,5 *г* 2-окси-3,5-диметилбензилового спирта (2 часа, 160°) синтезируют XVIII, выход 73 и 55% соответственно, т. пл. 98°. Из 3,5 *г* I и 0,5 *г* X или 1,5 *г* I и 0,5 *г* 2,6-диметилол-4-*трет*-бутилфенола (2 часа, 160°) получают XIX, выход 43 и 55% соответственно, т. пл. 108,5°; из 0,5 *г* 2,6-диметилол-4-метилфенола и 1,5 *г* I (2 часа, 160°) — 2,6-ди-(*п*-толуидинометил)-4-метилфенол, выход 40%, т. пл. 118°

(из CH_3OH), и из 3,0 *г* **I** и 1,0 *г* 2,6-диметилол-3,5-диметилфенола — 2,6-ди-(*n*-толуидинометил)-3,5-диметилфенол, выход 50%, т. пл. 134° (из циклогексана). Р-цией 1,0 *г* **XIII** с 2,0 *г* **XI** получают N-4-окси-3,5-диметилбензилантраниловую к-ту (**XX**), выход 80%, т. пл. 173° из C_6H_6); из 0,5 *г* **XIII** и 1,0 *г* **XII** (2 часа, 160°) получают метиловый эфир **XX**, выход 52%, т. пл. 115° (из водн. сп.). Аналогичным образом из 0,5 *г* **XIV** и 1,0 *г* **XI** получают N-4-окси-2,5-диметилбензилантраниловую к-ту, выход 45%, т. пл. 186° (из водн. сп.), а из 0,5 *г* **XV** и 1,0 *г* **XI** — N-2-окси-3,5-диметилбензилантраниловую к-ту, выход 56%, т. пл. 165° (из C_6H_6-петр. эф.); эту же к-ту получают из 2,0 *г* **XI** и 0,5 *г* **VIII**, выход 30%. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 16502. И. Шадская

11954. О строении синтетических смол. Сообщение 3. Расщепление диоксидибензиловых эфиров. Ц и г е й н е р, В е й к с е л ь (Über die Struktur der künstlichen Harze. 3. Mitteilung. Zum Abbau von Dioxydibenzyläthern. Z i g e u n e r G., W e i c h s e l H.), Monatsch. Chem., 1955, **86**, № 4, 585—598 (нем.)

Резолы и резитолы, имеющие активные орто- и пара-положения в фенольном ядре, легко переходят в соответствующие метиленовые соединения под действием 2,4-ксиленола (**I**) и $POCl_3$. 2,2′-Диокси-3,5,3′,5′-тетраметилдибензиловый эфир превращается в 2,2′-диокси-3,5,3′,5′-тетраметилдифенилметан, выход 88%, т. пл. 148°; из циклич. эфира (см. Euler H., Adler E., Bergström B. Arkiv kemi (Mineral Geol), 1941, **14B**, № 30) образуется 2,2′-диокси-3,3′-*бис*-(2-окси-3,5-диметилбензил)-5,5′-диметилдифенилметан, выход 79%, т. пл. 204° (из сп.). 2,4-Диметилол-6-метилфенол и продукт его отверждения при действии **I** и $POCl_3$ переходят в 2,4-*бис*-(2-окси-3,5-диметилбензил)-6-метилфенол, выход 77%, т. пл. 158°. Полученный из *n*-*трет*-бутилфенола и CH_2O (**II**) резол и резитол из него расщепляются с образованием 2,6-*бис*-(2-окси-3,5-диметилбензил)-4-*трет*-бутилфенола. При действии $POCl_3$ и **I** на 2,2′-диокси-3,3′-диметилол-5,5′-ди-*трет*-бутилдифенилметан образуется 2,2′-диокси-3,3′-*бис*-(2-окси-3,5-диметилбензил)-5-5′-ди-*трет*-бутилдифенилметан, выход 70%, т. пл. 186° (из бзн.). Строение резолов и резитолов, полученных из 3,5-ксиленола (**III**) и **II** изучалось аналогичным путем. Для идентификации продуктов расщепления были синтезированы 2,2′-диокси-4,6,3′,5′-тетраметилдифенилметан (**IV**), выход 60%, т. пл. 147° (из циклогексана), 2,4′-диокси-3,5,2′,6′-тетраметилдифенилметан, выход 65%, т. пл. 142° (из водн. сп.), 2,4-*бис*-(2-окси-3,5-диметилбензил)-3,5-диметилфенол (**V**), выход 72%, т. пл. 171° (из водн. сп.); 2,6-*бис*-(2-окси-3,5-диметилбензил)-3,5-диметилфенол (**VI**), т. пл. 170° (из водн. сп.), и 2,4,6-три-(2-окси-3,5-диметилбензил)-3,5-диметилфенол, т. пл. 209° (из ксилола). Из 2,6-диметилол-3,5-диметил-4-хлорфенола получен 2,6-*бис*-(2-окси-3,5-диметилбензил)-3,5-диметил-4-хлорфенол (**VII**), т. пл. 193° (из бзл.-петр. эф.), дегалоидированием которого получен **VI**. Р-цией 4-бензолазо-3,5-диметилфенола с **II** синтезирован 2,6-диметилол-3,5-диметил-4-бензолазофенол (**VIII**), выход 65%, т. пл. 154° (из водн. сп.), получаемый также сочетанием 2,6-диметилол-3,5-диметилфенола с хлористым фенилдиазонием, выход 88%. Строение диацетата **VIII** доказано омылением спирт. щелочью в 2,6-*бис*-этоксиметил-3,5-диметил-4-бензолазофенол, т. пл. 88° (из водн. CH_3OH), который образуется также при обработке **VIII** спиртом и HCl. Резол A (из 1 моля **III** и 1 моля **II**) и получаемый из него при 100° резитол A_1 расщепляются действием **I** и $POCl_3$ с образованием **IV**, резол B (1 моль **III**, 2 моля **II**) — **IV**, а резитол B_1 — **VI**, образующегося также из резола C (1 моль **III**, 3 моля **II**) или резитола C_1. Следовательно, при получении резолов в производственных условиях реагируют только орто-положения фенолов, а резитолы образуются в результате связывания метилольных групп в диметиленовые эфиры. Влияние пространственной конфигурации наблюдается у **V** и **VI**; *цис*-**VI**, т. пл. 170° (из водн. сп.), *транс*-**VI**, т. пл. 186° (из циклогексана). *Цис*-**VI** переходит в *транс*-**VI** и при нагревании выше т-ры плавления. Обе формы дают ацетат с т. пл. 177°. **V** из р-рителей выделяется только в *цис*-форме, т. пл. 171°, которая при повторном нагревании переходит в *транс*-форму, т. пл. 188°, превращаемую кристаллизацией снова в *цис*-**V**. Обе формы образуют один ацетат, т. пл. 180°, омылением которого получают *цис*-**V**. Триацетаты **VII** и 2,6-*бис*-(2-окси-3,5-диметилбензил)-3,5-диметил-4-бензолазофенола (**IX**) (**IX** — фенол, т. пл. 160° (из водн. сп., затем гексана)), имеющие более высокие т-ры плавления, чем исходные соединения, являются *транс*-формами. Триацетат **IX**, т. пл. 176° (из водн. CH_3OH); **IX** удерживает 1 моль воды, что не наблюдается в случае 2,6-*бис*-(2-окси-3,5-диметилбензил)-4-бензолазофенола.

В. Иовлева

11955. О макромолекулярных соединениях. Сообщение 392. О продуктах конденсации этилентиомочевины с формальдегидом. Ш т а у д и н г е р, Н и с с е н (Über die Kondensationsprodukte von Äthylenthioharnstoff mit Formaldehyd. 392. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. S t a u d i n g e r Hermann, N i e s s e n Günter), Makromolek. Chem., 1953, **11**, № 1, 81—82 (нем.)

Конденсация формальдегида с этилентиомочевиной протекает проще, чем с мочевиной. В кислой среде сравнительно легко получают продукт (**I**, R = H), т. разл. 284° нерастворимый в отличие от продуктов конденсации тиомочевины ни в одной из р-рителей и содержащий, по данным анализа, 3 тиомочевинных группы. R — A— CH_2—A—CH_2—A—R **I**, где A = —NCH_2CH_2N— (N и N связаны группой CS). При действии на **I** (R = H) *n*-ClC_6H_4COCl в пиридине получают растворимый продукт **I** (R = ClC_6H_4CO). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 4057.

М. Герчик

11956. Полимеры, содержащие свободные функциональные группы. II. Адсорбционная емкость нерастворимых синтетических смол, содержащих свободные амино- и сульфамидные группы, по отношению к альдегидам. Н а к а м у р а, С а й т о (官能基を有する高分子體の研究.第2報.アミノ基或はスルホアミド基を有する不溶性樹脂のアルデヒド吸着能について. 中村儀郎，齋藤實），工業化學雜誌， Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 4, 284—286 (япон.)

Адсорбционная емкость синтезированных авторами пяти типов смол (алифатич. полиамины; смолы, содержащие группы NH_2 и SO_2NH_2) по отношению к HCHO (из 1%-ного р-ра) при 27° при насыщении равна 3—5 ммоль на 1 *г* смолы. Регенерация производится легко с помощью минер. к-т или щелочей. Сообщение I см. Kогё кагаку дзасси, 1952, 55, 603; Chem. Abstrs., 1954, 48, 6049.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 6, 4326. Katsuya Jnouye

11957. Тетра-O-метил-D-глюкопираноза из O-метилцеллюлозы. П а ч у, Р е б е н ф е л ь д (Tetra-O-methyl-*d*-glucopyranose from O-methylcellulose. P a c s u E., R e b e n f e l d L.), Text. Res. J., 1955, 25, № 6, 568—569 (англ.)

При хроматографич. исследовании большого числа образцов гидролизатов O-метилцеллюлозы (МЦ) со степенью полимеризации от 52 до ~ 900 не обнаружена тетра-O-метил-D-глюкоза (**I**). Высказано предположение, что **I**, обнаруженная ранее в гидролизатах МЦ, является продуктом расщепления не МЦ, а метилированных олигосахаридных примесей к целлюлозе, так как последняя не подвергалась очистке 2%-ным р-ром щелочи.

И. Лишанский

11958 К. Синтез высокомолекулярных соединений. Хосино (高分子合成論·尾野敏雄.小峰工業.212頁,460圓. Коминэ-когё, 1954, 212 стр., 460 иен) (япон.)

11959 Д. Изучение скорости разложения некоторых инициаторов радикальной полимеризации в условиях, аналогичных с условиями блочной и эмульсионной полимеризации. Калал Ярослав. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1956

11960 Д. О механизме совместной полимеризации с участием бифункциональных мономеров. Соколов Л. Б. Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ. хим. ин-т, М., 1956

11961 Д. Синтез пространственных полимеров на основе поливинилацетата и поливинилового спирта и характеристика их свойств. Санто И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1956

11962 Д. Термодинамические свойства высокополимеров. Поликапроамид и политетрафторэтилен. Маркс (Thermodynamic properties of high polymers. Polycaproamide and polytetrafluoroethylene. Marx Paul Christian. Doct. diss., Northwestern. Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2031 (англ.)

В адиабатическом калориметре измерены теплоемкости и вычислены энтальпии найлона 6 в форме гранул, отожженных образцов, вытянутых и невытянутых волокон. Полученные данные указывают на наличие перехода 2-го рода вблизи комнатной т-ры. Неотожженное волокно при нагревании в интервале 80—160° показывает 3 резких максимума и минимума, приписанных дальнейшей кристаллизации. Теплоты плавления найлона 6 меньше соответствующих значений найлона 66 примерно на 5 *кал/г*. Вычислена степень кристалличности как функция т-ры; максим. степенью кристалличности при комнатной т-ре обладает отожженный образец; для других образцов максимум кристалличности наблюдался при 180°. В интервале т-р от —20 до +120° определена теплоемкость политетрафторэтилена. Вблизи комнатной т-ры найдено два перехода в рода. Значения теплоемкостей, полученных в области т-р перехода, весьма чувствительны к скорости измерений. Ю. Липатов

11963 Д. Термодинамические свойства высокополимеров. Полиэтилентерефталат. Смит (Thermodynamic properties of high polymers. Polyethylene terephthalate. Smith Carl William. Doct. diss., Northwestern. Univ., 1955), Dissert. Abstrs. 1955, 15, № 11, 2033 (англ.)

Исследована температурная зависимость теплоемкости и вычислены энтальпии для различных форм полиэтилентерефталата; в виде хлопьев, нерастянутого и растянутого волокна, растянутого и отожженного при 210° волокна, некристаллич. растянутого волокна и расплавленного отожженного полимера. Хлопья и нерастянутые формы кристаллизуются в области т-р 95—120°. Кристаллизация растянутых образцов происходит в интервале 50—100°. Хлопья и нерастянутые формы показывают наличие стеклообразного перехода при 69°; однако для растянутых форм не был обнаружен переход, связанный в началом кристаллизации. Определения теплоемкости растянутых, нагретых до 210° и отожженных образцов, которые при такой обработке не потеряли ориентации, показывает наличие слабого перехода примерно при 92°. Таким образом ориентация приводит к исчезновению стеклообразного перехода. Область перехода для неориентированных образцов изменяется обратно пропорционально содержанию кристаллич. фазы. Из данных по энтальпии вычислена температурная зависимость степени кристалличности изученных объектов. Все образцы достигают максимума кристалличности при 230°. Наибольшей кристалличностью обладает расплавленный отожженный полимер (51%). По порядку понижения степени кристалличности при 25° образцы располагаются в ряд: отожженное волокно, растянутое волокно, полимер в виде хлопьев, некристаллич. растянутое волокно и нерастянутое волокно. Ю. Липатов

См. также разделы: *Каучук натуральный и синтетический. Резина и Синтетические полимеры. Пластмассы* и **рефераты:** Физ. св-ва высокополимеров 11195. Кинетика и механизм полимеризации 11730. Синтезы высокомол. в-в 13711, 13728, 14081. Природн. высокомол. в-ва 13676, 13677; 3807Бх, 3898Бх

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

11964. Методы количественного микрохимического разделения. Венгер, Монье (Méthodes de séparations microchimiques quantitatives. Wenger P. E., Monnier D.), Mikrochim. acta, 1956, № 4-6, 1075—1095 (франц.)

Обзор. Библ. 158 назв. Т. Леви

11965. Определение количества кобальта, соосажденного с гидроокисью трехвалентного железа. I. Соосаждение кобальта из солянокислого раствора. II. Влияние хлорида меди и серной кислоты. Масима (水酸化鉄沈澱に對するコバルト共沈量の測定.第1報.鹽酸々性溶液からの共沈量の測定。第2報.硫酸および鹽化銅の影響について.眞島美智雄）›分析化學› Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, № 6, 319—322; 322—324 (япон. рез. англ.)

I. Р-ры, содержащие различные кол-ва $FeCl_3$ и $CoCl_2$ (с радиоактивным индикатором Co^{60}), подкисляли HCl и обрабатывали суспензией ZnO в воде до достижения pH, требуемого для осаждения $Fe(OH)_3$. Осадок растворяли в HCl, подщелачивали NaOH, фильтровали, промывали водой, сушили, взвешивали в виде Fe_2O_3 и Co_3O_4 и измеряли активность. Кол-во соосажденного Co определяли путем сравнения со стандартными образцами Co. В некоторых случаях Co определяли также фотометрически с помощью нитрозо-R-соли и получали совпадающие результаты. Найдено, что кол-во соосажденного Co в общем увеличивается с увеличением введенного Co, однако, чем меньше кол-во введенного Co, тем больше отношение кол-ва соосажденного Co к кол-ву введенного Co; потеря Co $>1\%$ при содержании Co $<3\%$ и $<1\%$ при содержании Co $>3\%$.

II. Солянокислые р-ры, содержащие различные кол-ва $FeCl_3$, $CuCl_2$ и $CoCl_2$ (с радиоактивным индикатором Co^{60}), и сернокислые р-ры, содержащие различные кол-ва $Fe_2(SO_4)_3$ и $CoSO_4$ (с радиоактивным индикатором Co^{60}), обрабатывали ZnO. Кол-во соосаж-

денного Co определяли радиометрически. Найдено, что соосаждение Co из р-ров, содержащих $CuCl_2$ и H_2SO_4, значительно больше, чем соосаждение из HCl-р-ров. Р. Моторкина

11966. **Определение конечной точки титрования на вкус и запах при кислотно-основном титровании.** **Ранке-Мадсен, Крог** (On the use of the senses of taste and smell in determining the end point of an acid-base titration. Rancke-Madsen E., Krogh J. A.), Acta chem. scand., 1956, 10, № 4, 495—499 (англ.)

Появление запаха при титровании сильной к-ты сильным основанием (и наоборот) в присутствии индикаторов бутирата Na, Na_2S, хинолина, пиридина или NH_4Cl использовано для определения конечной точки титрования. А. Зозуля

11967. **Определение свободной кислоты в присутствии различных солей. Сенявин М. М., Сорочан А. М.,** Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1956, 7(10), 246—271

На основании критического рассмотрения различных методов определения pH показано, что эта величина не характеризует содержание свободной к-ты в солевых р-рах вследствие зависимости коэфф. активности от природы и конц-ии присутствующих в р-ре солей. Предложенный и экспериментально проверенный способ определения содержания свободной к-ты по результатам одновременного измерения pH и электропроводности (для оценки величины коэфф. активности) анализируемого р-ра оказался весьма трудоемким и недостаточно надежным. Показано, что способ определения содержания свободной к-ты, основанный на переводе к-ты в другую фазу (отгонка, экстракция) в присутствии тяжелых металлов, непригоден вследствие гидролиза солей или изменения коэфф. распределения в-в при изменении состава р-ра. В отличие от описанных в литературе ионообменных методов, связанных с необходимостью независимого определения присутствующих в р-ре катионов, предложен способ, состоящий в переводе всех катионов (в том числе и иона H^+) в фазу сорбента с последующим определением содержания иона H^+ в катионите обработкой его щелочью. При этом способе получаются несколько завышенные результаты, вероятно, вследствие гидратации сорбированных ионов тяжелых металлов. На основании анализа опубликованных данных по произведениям растворимости наиболее распространенных элементов и pH образования их гидроокисей или основных солей выделены элементы, мешающие определению свободной к-ты методом титрования. Сформулированы теоретич. основы методов определения свободной к-ты в р-рах, связанных с осаждением мешающих элементов или переводом их в комплексное соединение. Наиболее целесообразно определять свободную к-ту в присутствии всех мешающих элементов при добавлении к анализируемому р-ру смесей оксалатов с роданидами или хлоридами (путем потенциометрич. титрования) или фторидов (колориметрич. методом в присутствии индикаторов). Эти способы могут быть применены для определения свободной к-ты в самых различных р-рах — от первичного разложения минер. сырья до последней стадии технологич. процесса получения чистых в-в. В. Сазанова

11968. **Определение кислотности растворов титана. Дамодаран** (Estimation of the acidities of titanium solutions. Damodaran V.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C)15, № 5, B253—B257 (англ.)

Описаны простые объемные способы определения содержания активных к-т и общего содержания к-т в р-рах, содержащих сульфаты Ti, Fe и Al, и косвенный способ определения Al в этих р-рах. Для определения активных к-т 5 *мл* испытуемого р-ра добавляют к 200—300 *мл* кипящей воды, кипятят 15—20 мин., охлаждают до 40°, вводят 25—40 *мл* нейтр. 1*M* р-ра $K_2C_2O_4$ (в зависимости от конц-ии Fe и Al) и титруют в присутствии 0,5—1 *мл* 0,1%-ного р-ра бромтимолового голубого 0,5 или 1 н. р-ром щелочи до перехода окраски в чисто зеленую. Для определения общего содержания к-т к 5 *мл* испытуемого р-ра добавляют 10 *мл* 0,5 н. H_2SO_4 и по каплям нейтр. 3%-ный р-р H_2O_2 до неисчезающей оранжевой окраски надтитановой к-ты. Добавляют 25—40 *мл* 1*M* р-ра тартрата K, разбавляют до 250 *мл* и титруют 0,5 или 1 н. р-ром щелочи в присутствии 0,5 *мл* 0,1%-ного спирт. р-ра тимолфталеина до неисчезающей в течение 2 мин. светло-зеленой окраски. После титрования добавляют 20—40 *мл* р-ра KF (0,4 *г/мл*, дающий слабо-голубую окраску с тимолфталеином при разбавлении 1 : 10) и титруют при 30° 0,5 н. р-ром H_2SO_4. Кол-во Al_2O_3 (в *мг*) вычисляют по ф-ле $x = 8{,}5\,n$, где n — кол-во 0,5 н. H_2SO_4 (в *мл*). Описанный метод достаточно точен и может заменить трудоемкий весовой метод, применяем для контроля произ-ва пигмента TiO_2. Т. Леви

11969. **Щелочные растворы для регулирования pH. Бейтс, Бауэр** (Alkaline solutions for pH control. Bates Roger G., Bower Vincent E.), Analyt. Chem. 1956, 28, № 8, 1322—1324 (англ.)

pH в пределах 7 — 13 регулировалось применением стандартных буферных р-ров, содержащих фосфаты, бораты, карбонаты, барбитураты и аммонийные соли: *трис*-(гидроксиметил)-аминометан-HCl (pH 7—9), бура-HCl (pH 8—9,1), бура-NaOH (pH 9,2—10,8), $NaHCO_3$-NaOH (9,6—11,0), $NaHPO_4$-NaOH (10,9—12,0) KCl-NaOH (12,0—13,0). Определение pH всех буферных р-ров производили в стеклянном сосудике при 25° измерением э. д. с. цепи: Pt; H_2 (газ. 1 *атм*), р-р$X(pH_x)$|; насыщ.KCl| станд. р-р (pH_s), H_2 (газ, 1 *атм*); Pt. Стеклянный сосудик соединяли со стандартным к. э. с помощью солевого мостика. Предварительно проверяли разность потенциалов двух водородных электродов измерением каждого электрода в отдельности относительно насыщ. к. э. Приведены значения dpH/dt для каждого буферного р-ра. Погрешность измерения pH $\pm$ 0,02 ед. pH. Р. Новаковская

11970. **Приготовление буферных растворов с постоянной ионной силой. Элвинг, Марковиц, Розентал** (Preparation of buffer systems of constant ionic strength. Elving Philip J., Markowitz Joseph M., Rosenthal Isadore), Analyt. Chem., 1956, 28, № 7, 1179—1180 (англ.)

Приведена таблица для составления буферных р-ров Мак-Илвейна с pH 2,2—8,0 с постоянной ионной силой в 1,0 и 0,5 *M*; для приготовления этих р-ров к р-рам Na_2HPO_4 и $H_3C_6H_5O_7$ добавляют определенное кол-во KCl. Т. Леви

11971. **Поведение кислотно-основных индикаторов в уксуснокислых системах. Хигути, Фелдман, Рем** (Behavior of acid-base indicators in acetic acid system. Higuchi Takeru, Feldman Joseph A., Rehm Carl R.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 7, 1120—1130 (англ.)

Спектрофотометрически и потенциометрически изучены следующие индикаторы: этиловый красный, пинацианол, 4-диметиламино-4'-нитростильбен, 2-нитро-9-4-диметиламинобензальфлуорен, 4-диметиламино- 4'-сульфамилазобензол, хинальдиновый красный, 4-диметиламинобензальроданин, *м*-нитро-N, N'-диметиланилин, бриллианткрезиловый синий, 1-нафтолбензеин, нильский голубой A, судан III и судан IV. Установлено, что в отличие от водных буферных р-ров кислотность уксуснокислых р-ров заметно зависит от конц-ии. Од-

нако разбавление буферных р-ров в CH_3COOH не оказывает влияния на их р-ции с индикаторами. При титровании р-ров в CH_3COOH изменение окраски индикаторов зависит от относительной конц-ии и степени диссоциации соли, образующейся при титровании. Четкость изменения окраски в конце титрования сильной к-ты или щелочи зачастую не зависит от их абс. конц-ии. Поэтому для титрования небольших образцов без существенной потери точности можно использовать разб. р-ры. Н. Полянский

11972. **Пирокатехиновый фиолетовый как индикатор при комплексометрических титрованиях. Сук, Малат** (Pyrocatechol violet: Indicator for chelatometric titrations. Suk V., Malat M.), Chemist-Analyst, 1956, 45, № 2, 30—37 (англ.)

Обзор. Библ. 37 назв. А. Зозуля

11973. **Экстракционно-аналитическое применение несульфированного эриохрома черного Т. Флашка** (Extraktionsanalytische Verwendung des nicht sulfonierten Eriochromschwarz T. Flaschka H.), Mikrochim. acta, 1956, № 4-6, 784—789 (нем.; рез. англ., франц.)

Эрио OS может найти применение как комплексонометрич. экстракционный индикатор. При встряхивании р-ра эрио OS в бутаноле с р-ром Ca, Mg, Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Hg (2+), In, Ga при pH 10 образуются окрашенные комплексы, переходящие в органич. фазу. Окраска бутанолового слоя изменяется от синей к красной. Чувствительность цветных р-ций велика. Не реагируют щел. металлы, Sr, Ba, Fe^{3+}, Ti, As, Sb, Sn, Ag, Tl, Be, Cr, Bi, Ce, Zr, Nb, Ta, U, Mo, W, V, Mn (в присутствии аскорбиновой к-ты). Ион Fe^{2+} разрушает индикатор. Al реагирует очень медленно. Специфичность р-ций повышается в присутствии маскирующих в-в. Экстрагированные комплексы металлов можно очень точно определить фотометрически в органич. фазе. В. Сазанова

11974. **Окисление перманганатом в щелочной среде с использованием одновалентного таллия для обратного титрования. III. Определение трехвалентного мышьяка. Исса, Эль-Шериф IV. Определение перекиси водорода. Исса, Фаталла, Исса. V. Определение гидразина. Исса. Исса VI. Определение трехвалентной сурьмы. Исса, эль-Шериф** (Oxidations with alkaline permanganate using monovalent thallium for the back-titration. III. Estimation of trivalent arsenic. Issa G. M., El Sherif J. M. IV. Estimation of hydrogen peroxide. Issa I. M., Fathalla A. H., Issa R. M. V. Estimation of hydrazine. Issa I. M. Issa R. M. VI. Estimation of trivalent antimony. Issa I. M., El Sherif I. M.), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 4, 300—305; № 6, 573—577; 578—582, 15, № 1, 4—11 (англ.; рез. нем., франц.)

III. В сильно щел. среде при восстановлении MnO_4^- при помощи AsO_3^{3-} образуется только MnO_2; редокс-потенциал системы AsO_4^{3-} — AsO_3^{3-} достигает — 0,67 *в*, в то время, как редокс-потенциал системы MnO_4^- — MnO_2 составляет 0,588 *в*. На кривой титрования (КТ) наблюдается резкий перегиб на участке образования MnO_2 при теоретич. конц-ии NaOH 2—3 н. При более низкой конц-ии щелочи конечная точка наблюдается позже (частичное образование Mn_2O_3) при более высокой конц-ии происходит авторазложение $KMnO_4$. Наилучшие результаты получены в присутствии H_2TeO_4, которая связывает MnO_2 в комплекс и предотвращает тем самым каталитич. влияние MnO_2 на разложение $KMnO_4$. Как в присутствии. так и в отсутствие H_2TeO_4 в среде 2-3 н NaOH перегиба, характеризующего процесс образования MnO_4^{2-}, не наблюдается. Добавление Ba^{2+} в кол-ве, эквивалентном AsO_4^{3-} и MnO_4^{2-}, образующимся в среде 1 н. NaOH, не устраняет возможность перегибов на КТ, соответствующих образованию MnO_4^{2-}. При увеличении конц-ии Ba^{2+} в 3—5 раз и снижении конц-ии AsO_3^{3-} до 0,0255 н. и MnO_4^- до 0,05 н. достигается почти количеств. восстановление последнего. Сделан вывод, что в указанных условиях AsO_3^{3-} непригоден для оттитровывания MnO_4^- в щел. среде. Разработан следующий метод определения As. Р-р AsO_3^{3-} смешивают с р-ром $KMnO_4$. AsO_3^{3-} прибавляют по каплям в присутствии Ba^{2+} в кол-ве, эквивалентном 3-кратному кол-ву AsO_3^{3-} и MnO_4^-, в среде 1 н. NaOH или, в отсутствие Ba^{2+} в среде 1-2 н. NaOH и избыток MnO_4^- оттитровывают р-ром Tl^+. В присутствии Ba^{2+} MnO_4^- восстанавливается до MnO_4^{2-}, в отсутствии Ba^{2+} до Mn (4+). В последнем случае получают более точные результаты. Т. Леви

IV. Большие положительные ошибки при титровании щел. р-ров $KMnO_4$ р-рами H_2O_2 можно отнести за счет каталитич. восстановления части H_2O_2 в присутствии осадка MnO_2. В присутствии теллуровой к-ты, предотвращающей выделение MnO_2, конечная точка потенциометрич. титрования при конц-иях H_2O_2 0,00811—0,08236 н. и щелочи 0,5—3 н. почти совпадает с эквивалентной точкой (ЭТ). Однако первая точка перегиба на КТ, отвечающая восстановлению $KMnO_4$ до MnO_4^{2-}, появляется значительно позже соответствующей ЭТ. При титровании 0,0563—0,1074 н. р-ров H_2O_2 в 0,1 н. NaOH 0,1136 н. р-ром $KMnO_4$ наблюдаются большие отрицательные ошибки, достигающие 70% в отсутствие теллуровой к-ты и 45% в ее присутствии. Эти ошибки связаны с каталитич. разложением H_2O_2 в щел. р-рах. Для колич. определения H_2O_2 с хорошими результатами применяют ее окисление избытком $KMnO_4$ в присутствии 1 н. NaOH с обратным оттитровыванием непрореагировавшего окислителя одновалентным Tl. К 0,02168—0,1084 н. р-ру $KMnO_4$ при помешивании добавляют 0,01882—0,0941 н. р-р H_2O_2 и сейчас же оттитровывают избыток $KMnO_4$. В этих условиях Mn (7 +) восстанавливается только до Mn (4 +). Метод дает точные результаты при определении до 0,3 *мг* H_2O_2.

V. Прямое потенциометрич. титрование р-ров гидразина (I) р-ром $KMnO_4$ нельзя использовать для колич. определения I, который в щел. средах окисляется кислородом воздуха. Вследствие окисления I кислородом, скачок потенциала на КТ р-ров I появляется за несколько десятков % до наступления эквивалентной точки. На КТ 0,004548 н. р-ра I 0,01084 н. р-ром $KMnO_4$ наблюдается 1 скачок. 0,04848 н. р-ры I окисляются 0,1084 н. р-ром $KMnO_4$ в 2 стадии, механизм которых не выяснен. Для колич. определения I пользуются титрованием $KMnO_4$ р-рами I. В присутствии избытка $KMnO_4$, I окисляется до N_2 и H_2O, а прореагировавший $KMnO_4$ в отсутствие Ba^{2+} восстанавливается до MnO_2. Если титруемый р-р содержит 1—2 экв. ионов Ba^{2+} на 1 экв. $KMnO_4$, то последний восстанавливается только до MnO_4^{2-}. В отсутствие Ba^{2+} эта стадия восстановления выражена на КТ р-ров $KMnO_4$ в 1—2 н. NaOH очень нечетко. Зато второй стадии восстановления (до MnO_2) отвечает резкий скачок потенциала. Хорошие результаты дает определение I путем его добавления к перемешиваемому р-ру $KMnO_4$ в 1 н. NaOH, содержащему добавки теллуровой к-ты, и оттитровывания непрореагировавшего $KMnO_4$ р-ром Tl^+. Теллуровую к-ту

вводят для предотвращения образования низших окислов Mn. Этот метод пригоден для определения до 0,182 *мг* I. Если титрование выполняют в присутствии ионов Ba^{2+}, то $KMnO_4$ восстанавливается до манганата и потому введение теллуровой к-ты в анализируемый р-р не обязательно. Н. Полянский

VI. Титрование Sb(3+) перманганатом дает хорошие результаты в присутствии H_2TeO_4, если конц-ия щелочи ниже 0,5 н. При более высокой конц-ии конечная точка наступает рано, исключая случай, когда присутствует винная к-та. В отсутствие теллуровой к-ты MnO_4^- восстанавливается при более высокой конц-ии щелочи, чем 0,5 н. NaOH, до Mn_2O_3. При титровании MnO_4^- р-ром Sb(3+) образуется MnO_2. Колич. результаты получаются в присутствии NaOH и в присутствии теллуровой к-ты. Добавлением ионов Ba^{2+} задержать восстановление MnO_4^- на стадии MnO_4^{2-} не удается. Метод, состоящий в окислении Sb(3+) избытком MnO_4^- в присутствии H_2TeO_4 и при конц-ии 1—2 н. NaOH с последующим оттитровыванием избытка окислителя р-ром соли Tl(1+), дает точные результаты. Таким путем можно определить >0,67 *мг* Sb. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 65187. В. Сазанова

11975. Титриметрическое исследование окислительно-восстановительных реакций. IX. Восстановление двойным сульфатом этилендиамина и двухвалентного железа и титрование метаванадатом натрия. С и н г х, С и н г х (Volumetric studies in oxidation-reduction reactions. IX. Reduction with ferrous ethylenediamine sulphate sodium metavanadate method. S i n g h B a l w a n t, S i n g h S a r w a n), Analyt. Chim. acta, 1956, **15**, № 3, 277—278 (англ.; рез. нем. франц.)

Осуществлено косвенное определение ряда в-в ($KBrO_3$ $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $K_2S_2O_8$, H_2O_2, $K_4[Fe(CN)_6]$, $NaVO_3$, KJO_4, $Ce(SO_4)_2$), используя в качестве восстановителя двойной сульфат этилендиамина и Fe(2+) (I) и оттитровывая избыток восстановителя р-ром $NaVO_3$ с дифенилбензидином (II). К анализируемому р-ру прибавляют 20 *мл* H_2O, 20 *мл* фосфорнокислой смеси (75 *мл* H_2SO_4 уд. в. 1,84 смешивают с 75 *мл* H_3PO_4 уд. в. 1,75 и разбавляют до 500 *мл* водой) и 20 *мл* титрованного 0,05 н. р-ра I, избыток I оттитровывают 0,05 н. р-ром $NaVO_3$ с II в качестве индикатора; вводят индикаторную поправку. При определении $K_4[Fe(CN)_6]$ к анализируемому р-ру прибавляют 5 *мл* свежеприготовленного р-ра $FeCl_3$ (1 *г* в 100 *мл* р-ра), 20 *мл* 1 н. HCl, 30 *мл* H_2O и 20 *мл* 0,05 н. р-ра I; осадок $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ отфильтровывают и тщательно промывают водой, фильтрат подкисляют фосфорнокислой смесью и далее продолжают как описано выше. Указанным методом определяют 0,348—0,952 *мэкв* в-ва. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 8358. Р. Моторкина

11976. Реакции сопряженного окисления в цериметрии. Часть I. Г о п а л а-Р а о, С а с т р и (Induced reactions in cerimetry. Part I. G o p a l a R a o G., S a s t r i T. P.), Z. analyt. Chem., 1956, **152**, № 5, 351—355 (англ.)

При изучении р-ций сопряженного окисления в цериметрии найдено, что $H_2C_2O_4$ вследствие сопряженного окисления сульфатом Ce^{+4} мешает цериметрич. определению гидрохинона; коэфф. индукции возрастает с увеличением конц-ии $H_2C_2O_4$ и имеет одинаковую величину при применении в качестве индикатора как дифенилбензидина, так и фенилантраниловой к-ты. Мешающее влияние $H_2C_2O_4$ почти полностью устраняется при добавлении к р-ру H_3PO_4 и полностью устраняется при добавлении NaF. Лимонная, винная, малеиновая, молочная к-ты, глюкоза и глицерин титрованию гидрохинона не мешают. Л. Горин

11977. Моногидрат тиосульфата стронция как стандарт в иодометрии. Л у д е к е н с, С и л ь в а (Strontium thiosulphate monohydrate: a useful standard in iodometry. L u d e k e n s W. L. W., S i l v a N. R. d e), Research, 1956, **9**, № 8, S31—S32 (англ.)

Устойчивость во влажной атмосфере (при 80—90% относительной влажности не происходит изменения веса 1—2 *г* в-ва), большой эквивалентный вес (217,78), заметная растворимость (0,048 *моль/л* при 25°) и легкость приготовления в чистом виде (99,90%) делают $SrS_2O_3 \cdot H_2O$ прекрасным в-вом для установления титра р-ров J_2. Способ приготовления $SrS_2O_3 \cdot H_2O$: к насыщ. р-ру $SrCl_2$ прибавляют при 60° теоретич. кол-во $Na_2S_2O_3$, р-р медленно выпаривают в эксикаторе с конц. H_2SO_4 при той же т-ре, образующиеся кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим кол-вом воды и сушат в эксикаторе с $CaCl_2$. Р. Моторкина

11978. Капельный анализ. В а н К у й (點滴試驗・王夔), 化學通報、Хуасюэ тунбао, 1955, № 10, 584—590 (кит).

11979. Окраска и ее значение в аналитической химии I. И н а м у р а (色名法について.I.分析化學のために稲村耕雄), 分析化學 Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 5, 298—299 (япон.)

11980. Применение органических реактивов в неорганическом анализе. К р е ш к о в А. П., В и л ь б о р г С. С., Д р о з д о в В. А., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 22, 123—130

При сливании р-ров $Cu(C_2H_3O_2)_2$ и парахлоранилина образуются комплексные соли $[Cu(ClC_6H_4NH_2)_2](C_2H_3O_2)_2$ (I) и $[Cu(ClC_6H_4NH_2)_4 \cdot (C_2H_3O_2)_2$, являющиеся реактивом на периодаты (II). персульфаты (III), роданиды, перхлораты хлораты, иодаты, броматы и другие анионы. При добавлении к 1 *мл* р-ра II 5 капель I уже на холоду выпадает зеленоватый осадок, окраска которого быстро переходит в темнобурую. Состав соли $[Cu(ClC_6H_4NH_2)_2](JO_4)_2$. Она нерастворима в NH_4OH, щелочах и разб. к-тах и растворима в конц. к-тах. Чувствительность р-ции 0,04 *мг/мл* JO_4^-. Комплексная соль с III нерастворима в NH_4OH и разб. к-тах, несколько растворяется в конц. к-тах. Чувствительность р-ции 0,12 *мг/мл* $S_2O_8^{2-}$. Роданиды с I дают коричневый осадок, чувствительность р-ции 0,589 *мг/мл* SCN^-. Во всех случаях проведению р-ции не мешают ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^-, ClO_4^-, NO_3^-, $B_4O_7^{2-}$, SiF_6^{2-}, не мешают восстановители, реагирующие с II, а также большие кол-ва некоторых анионов, дающих в этом случае осадки с I (AsO_4^{3-} >15 *мг/мл*, CrO_4^{2-} > 30 *мг/мл*, PO_4^{3-} > 10 *мг/мл*, $Cr_2O_7^{2-}$ >45 *мг/мл*, S^{2-}). М. Пасманик

11981. Применение растворов тиомочевины в объемном анализе (тиокарбамидометрия). Я ц и м и р с к и й К. Б., А с т а ш е в а А. А., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 442—446

К 10—25 *мл* 0.025—0,2 *M* р-ра тиомочевины (I) добавляют индикатор (15—20 капель насыщ. спирт. р-ра дифенилкарбазида (II) или 10 капель такого же р-ра β-нитрозо-α-нафтола (III)), разбавляют до 100—150 *мл* и титруют р-ром $Hg(NO_3)_2$. При добавлении II р-р в точке эквивалентности окрашивается в сине-фиолетовый цвет, при добавлении III изменяет окраску с желтозеленой в желто-оранжевую. Среднеквадратичное отклонение при II 0,2—0,3%, при III 0,1—0,2%. Возможно и обратное титрование, однако целесообразно при определении Hg добавлять заведомый избыток I, а затем оттитровывать его р-ром $Hg(NO_3)_2$. Оптимальное значение pH 2. Ag^+, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mg^+, NH_4^+, CH_3COO^-, SO_4^{2-}, NO_3^- и PO_4^{3-} не мешают. I используют и для определения Cd. К 20 *мл* исследуемой соли Cd (0,01—0,05 *M*) добавляют 20 *мл* 0,25 *M* р-ра I, 30—40 *мл* насыщ. р-ра пикриновой к-ты и доводят до

100 *мл*. Через 15—20 мин. фильтруют через сухой фильтр и аликвотную часть (20 *мл*) титруют 0,025–0,05*M* р-ром Hg-$(NO_3)_2$, индикатор — II. Среднеквадратичное отклонение 0,23%. Нижний предел определения $5\cdot10^{-4}$ *M*. Определению мешают Hg, Bi, Ag, Cu, Tl и большие кол-ва Pb. 1000-кратный избыток Zn не снижает точности, но значительно замедляет выпадение осадка. М. Пасманик

11982. Применение основных красителей диаминотрифенилметанового ряда для открытия минимальных количеств сурьмы, золота и таллия. Лапин Л. Н., Гейн В. О., Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1956, **7(10)**, 217—222

Для понижения влияния избытка HCl и $NaNO_2$ на чувствительность открытия Sb в виде $SbCl_6^-$ с красителями ди- и трифенилметанового ряда рекомендуется образовавшееся соединение растворять в органич. р-рителях. Соединение кристаллвиолета с ионом $SbCl_6^-$ легко переходит в бензол и его гомологи, окрашивая их в сине-фиолетовый цвет. При использовании производных диаминотрифенилметана (малахитовая или бриллиантовая зеленая) получаются более надежные результаты. К 1 *мл* исследуемого р-ра, содержащего Sb в виде Sb^{3+}, прибавляют 3 *мл* 5 н. HCl, 2 капли 5%-ного р-ра $NaNO_2$ и 0,2 *мл* 0,5%-ного р-ра бриллиантовой зеленой в спирте (разведенном водой в отношении 1 : 3). К образовавшемуся оранжево-желтому р-ру добавляют 1 *мл* толуола. В присутствии Sb толуол окрашивается в зеленый цвет, интенсивность которого возрастает с конц-ней Sb. Открываемый минимум 0,05γ Sb. Аналогичную р-цию с бриллиантовой зеленой дают $AuCl_3$ и $TlCl_3$, которые взаимодействуют в форме $AuCl_4^-$ и $TlCl_4^-$. Открываемый минимум 0,5γ Au и 2γTl. Описан метод открытия Au в присутствии Tl. Аурамин позволяетоткрывать Sb в присутствии Au и Tl, но р-ция недостаточно чувствительна (открываемый минимум 5 γ Sb). В. Сазанова

11983. Новая реакция роданидов с ионами ртути, висмута и цинка. Богуславский, Цыганский (Nowa reakcja rodanków z jonami rtęciowymi bizmutawymi icynkowymi. Bogusławski Lech Cygański Andrzej), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1956, № 12, 35—40 (польск.; рез. русс., англ.)

Прибавление Zn^{2+} к р-ру, содержащему Bi^{3+}, Hg^{2+} и SCN^- приводит к образованию кирпично-красного осадка, представляющего смесь $Zn_3[Bi(SCN)_6]_2$ и $Zn[Hg(SCN)_4]$. Реактив, содержащий 5 *мл* 0,5 *M* $Bi(NO_3)_3$, 4 *мл* 2 *M* NH_4SCN и 1 *мл* 0,2 *M* $Hg(NO_3)_2$, дает еще ясную р-цию с р-рами, содержащими 0,0075 *г* Zn. В. Сазанова

11984. Использование N, N, N′, N′-тетракис-(2-оксипропил)-этилендиамина при определении суммы R_2O_3 в известняке. Додсон, Блэк (The use of N, N, N′, N′ tetrakis (2-hydroxypropyl) ethylenediamine in the determination of the R_2O_3 group in limestone. Dodson Vance H., Black Arthur H.), Ohio J. Sci., 1956, 56, № 3, 147—150 (англ.)

N, N, N′,N′-тетракис-(2-оксипропил)-этилендиамин $[(HO-CH(CH_3)-CH_2)_2N-(CH_2)_2-N(CH_2-CH(CH_3)OH)_2]$ (I) количественно осаждает Fe и Al при pH 6,0—0,5 и может быть использован для отделения элементов группы R_2O_3 от щел.-зем. и щел. металлов при 1-кратном осаждении (соосаждение Ca и Mg незначительно). Навеску высушенного при 110° известняка или доломита прокаливают 1 час при 1000°, SiO_2 удаляют 2-кратным обезвоживанием с HCl, фильтрат после SiO_2 разбавляют до ~ 200 *мл* и обрабатывают 3%-ным р-ром H_2O_2, избыток последней удаляют нагреванием до кипения, р-р охлаждают до комнатной т-ры, прибавляют NH_4OH до pH 2—3 и затем приливают 0,1*M* р-р I до pH 6,5; нагревают до кипения, оставляют на паровой бане 15 мин., осадок гидроокисей отфильтровывают, промывают теплым 1%-ным р-ром NH_4NO_3, осторожно озоляют и прокаливают при 1000° до постоянного веса; в фильтрате определяют Ca и Mg. Результаты определений R_2O_3, Ca и Mg при 1-кратном осаждении R_2O_3 с I не уступают по точности результатам, полученным при 2-кратном осаждении с NH_3. А. Зозуля

11985. Аналитическое применение некоторых азокрасителей, производных хромотроповой кислоты. Часть I. Применение красителей SNADNS для открытия и титриметрического определения тория. Часть II. Титриметрическое определение тория комплексоном III с применением красителей SNADNS. Часть III. Применение красителей SNADNS при титриметрическом определении фтора. Часть IV. Спектрофотометрическое определение тория при помощи 2,7-ди-(4-сульфонафтилазо) -1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты (ди-SNADNS). Датта (Analytical aspects of some azo dyes from chromotropic acid. Part I. Snadns dyes in the detection and volumetric determination of thorium. Part II. Titrimetric determination of thorium with versene using the SNADNS Dyes. Part III. Use of SNADNS dyes in the volumetric determination of fluorine. Part IV. Spectrophotometric determination of thorium with 2-7-di-(4-Sulphonaphthylazo)- 1,8-dihydroxy naphthalene-3,6-disulphonic acid (di-SNADNS). Datta Sachindra Kumar), Z. analyt. Chem., 1956, **149**, № 4, 270—277, № 5, 328—333; 333—339; **150**, № 5, 347—355 (англ.)

Часть I. При сочетании хромотроповой к-ты (I) в щел. среде с 2 молями диазотированной нафтионовой к-ты (II) образуется 2,7-ди-(4-сульфонафтилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота (ди-SNADNS) (III), при сочетании I с 1 молем II в среде лед. CH_3COOH образуется моно-*азо*-краситель, 2-(4-сульфонафтилазо)-1,8 - диоксинафталин-3,6 - дисульфокислота (SNADNS) (IV); из нитрозо-I и II в среде HCl получают нитрозо-SNADNS (V). IV устойчив к действию к-т, окраска III в присутствии к-т переходит в ярко-розовую, окраска V — в желтую. При изучении аналитич. применимости красителей к 2 *мл* р-ра металла добавляли 0,5 *мл* 0,05%-ного р-ра красителя. Установлено, что III, IV и V образуют окрашенные комплексы с Th и Zr; IV и V реагируют с Ni и Co в р-ре в NH_4OH с образованием окрашенных комплексов, при взаимодействии с Ce^{3+} образуется растворимый в воде комплекс. Красители применимы в качестве внутренних индикаторов при титровании Th р-ром $H_2C_2O_4$ или р-ром комплексона III, VI и при объемном определении F^- — при помощи р-ра Th $(NO_3)_4$. Для открытия Th 1 каплю анализируемого р-ра с pH 3 помещают в микропробирку и обрабатывают 1 каплей 0,05%-ного р-ра Na-соли красителя (pH 5). Открываемый минимум при употреблении III, IV и V соответствует 3, 5, 2, 5 и 2 γ Th. Каплю 0,05%-ного р-ра красителя помещают на фильтровальную бумагу, подсушивают на воздухе и в центре пятна помещают каплю р-ра Th; открываемый минимум при употреблении III, IV и V соответствует 4, 5, 3 и 2γTh. Для определения Th, pH р-ра $Th(NO_3)_4$ устанавливали добавлением 0,05 н. HCl на уровне 2,4; 25 *мл* р-ра нагревали до 50° и добавляли 0,5 *мл* 0,05%-ного р-ра красителя. При употреблении III, IV и V окраска р-ров была соответственно розовой, голубовато-фиолетовой и красновато-красной. Р-ры титровали 0,4 *M* $H_2C_2O_4$; образовывался осадок оксалата, в конечной точке окраска р-ров изменялась соответственно в розовую, красную и желтую. При увеличении кол-ва осадка часть красителя абсорбируется им. Конечная точка является

наиболее отчетливой при употреблении **V** (наименее эффективен **IV**). При употреблении **III**, **IV** и **V** оптимальное значение pH составляет 2,2; 2,8 и 3. Т. Леви

Часть II. К р-ру Th $(NO_3)_4$ добавляют 1 *мл* 0,05%-ного р-ра индикатора (pH 5), доводят pH до 2,4 (при употреблении **IV** и **V**) и до 2 (при **III**) при помощи 0,05 н. NaOH, разбавляют до 30 *мл* и при перемешивании титруют 0,022 *M* р-ром **VI**. При применении **IV** и **III** конечная точка недостаточно отчетлива, поэтому добавляют избыток **VI** и оттитровывают 0,0256 *M* р-ром $Th(NO_3)_4$. Применение **V** обратного титрования не требует. Погрешность определения при употреблении **IV** от 0,3 до 1,1 *мг*, **III** от 0,1 до 0,5 *мг*, **V** от −0,2 до +0,2 *мг*; Pb, Zn, Hg, Co, Ni не мешают; от Fe, Zr, Cu, Au и щел. зем. металлов Th отделяют осаждением фталанилиновой к-той, полученной из *о*-анизидина, и после разложения соли к-той определяют описанным методом. Результаты точнее, если конечную точку определяют спектрофотометрически.

Часть III. К р-ру NaF добавляют 5 *мл* буферного р-ра (CH_3COONa-HCl), 5 *мл* 5%-ного р-ра крахмала, 1 *мл* р-ра красителя (0,02 *г* в 100 *мл* воды), разбавляют до ~ 50 *мл* и быстро титруют 0,0128 *M* р-ром $Th(NO_3)_4$ (крахмал предотвращает осаждение ThF_4). Переход окраски в конечной точке достаточно отчетлив. Одновременно проводят контрольный опыт. Оптимальное значение pH при употреблении **IV** равно 2,2, **III**—2, **V**—2,4. В пределах эксперим. погрешности определяют до 45 *мг* F. При определении микроколичеств применяют 2 *мл* р-ра красителя. При употреблении **IV** определяемый минимум F 25 F, **III** 20, **V** 16γ в 50 *мл*. При определении F^- в минералах и соединениях пробы, содержащие 10—70 *мг* F, сплавляют в Ni-тигле с 0,5 *г* ZnO и 1,5 *г* Na_2CO_3. После охлаждения тигель с содержимым помещают в стакан с 30 *мл* воды, нагревают на паровой бане, переносят мягкую массу в стакан, кипятят 15 мин. и после отстаивания остатка фильтруют и промывают 2%-ным р-ром Na_2CO_3. К фильтрату при охлаждении добавляют 20 *мл* $HClO_4$ и 2 *мл* H_3PO_4. Смесь вносят в дистилляционную колбу и при 135° начинают подачу пара, причем т-ру повышают до 140°. Отгоняют ~150 *мл* дистиллата (4 *мл/мин*). При определении CaF_2 перегонку ведут без предварительного сплавления, добавляя несколько кусочков мягкого стекла при т-ре 135—155°. 40 *мл* аликвотную порцию титруют, как было указано выше. Лучшим методом очистки NaF и CaF_2 от примесей Al, Fe, Ca, Mg и т. д. является перегонка с $HClO_4$.

Часть IV. К аликвотной пробе р-ра добавляют 0,1%-ный р-р **III** (из расчета 0,3 *мл* на 0,058 *мг* Th), смесь разбавляют до ~25 *мл*, доводят pH при помощи 0,01 н. HCl до 3 и разбавляют до 25 *мл*. Контрольную пробу готовят разбавлением такого же кол-ва **III** водой (pH 3, объем 25 *мл*). Th образует с **III** водорастворимый сине-фиолетовый комплекс (соотношение Th : **III** = 1 : 2), поглощение которого измеряют при 640 *мμ* на кварцевом спектрофотометре Бекмана, модель DU, с 1-*см* кюветой корекс. Окраска устойчива 24 часа. Щел.-зем. металлы при конц-иях, втрое превышающих конц-ию Th, снижают интенсивность окраски. Мешают Zr, Fe, Au, PO_4^3 и F^-, в меньшей степени Cu, Co и Ni. Метод чувствителен, результаты хорошо воспроизводимы. М. Пасманик

11986. **Хроматографические методы анализа газов. Туркельтауб Н. М., Жуховицкий А. А.** Завод. лаборатория, 1956, 22, № 9, 1032—1039

Обзор. Библ. 51 назв.

11987. **Комплексометрическое титрование (хелатометрия). XI. 1,2-диаминоциклогексан-N, N, N′, N′ тетрауксусная кислота в качестве титриметрического реактива. Последовательное определение железа и марганца (магния, кальция); определение меди в присутствии железа, никеля кобальта и марганца. Пршибил** (Komplexometrické titrace (chelatometrie). XI. Kyselina 1, 2-diaminocyklohexan-N,N, N′, N′-tetraoctová jako odmérné činidlo. Postupné stanoveni železa a manganu (hořčiku, vàpniku); Stanoveni mědi vedle železa, niklu, kobaltu a manganu. Přibil Rudolf), Chem. listy, 1955, 49, № 2, 179—185 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 1, 162—169 (нем.; рез. русс).

Сообщение X см. РЖХим, 1955, 40358

11988. **Хроматографический полумикроанализ газов. IV—V. Разделение и анализ газообразных углеводородов. Янак** (Chromatographische Halbmikroanalyse von Gasen. IV—V. Die Trennung und Analyse Gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Janak J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1954, 19, № 4, 700—711 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1954, 46786, 46787.

11989. **Применение ионообменных смол в аналитической химии. Кальдерон-Мартинес** (Las resinas cambiadoras de ion en quimica analitica. Calderon Martinez J.), Rev. plást., 1956, 7, № 40, 178—184 (исп.)

Обзор. Библ. 13 назв. Т. Леви

11990. **О ионообменивающих материалах — новых вспомогательных средствах в аналитической химии. Унгетюм** (Über die Ionenaustauscher, ein neures Hilfsmittel in der analytischen Chemie. Ungethüm Horst), Z. angew. Geol., 1956, 2, N 5-6, 264—267 (нем.)

Описано выделение Pb и Zn (⩽ 100 *мг* каждого металла) на колонке сильноосновного анионита вофатит L 150. Рекомендуется применять колонку диам. 10 *мм* с высотой слоя анионита 200 *мм*; размер зерен анионита 0,1—0,3 *мм*. Колонку промывают 0,1 *M* HCl до отрицательной р-ции на Fe в вытекающем р-ре, обрабатывают смолу 80 *мл* 2,5 *M* HCl; для вымывания Fe и Cu употребляют 300 *мл* 2,5 *M* HCl; Pb и Zn вымывают 0,03 *M* HCl. Метод применен для определения Cu, Pb и Zn в Cu-сланцах. Т. Леви

11991. **Выделение катионов методом ионного обмена. Безуглый Д. В., Боровщук М. П.**, Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, 8, 169—175

Равновесное распределение ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} между сульфоуглем и р-ром может быть выражено ур-нием Ротмунда-Корнфельда, что указывает на гетерогенность этого ионообменника; в состоянии равновесия сульфоуголь обогащается Cu, а р-р — Mn. Динамич. обменная емкость сульфоугля не зависит от конц-ии р-ра. Установлено, что методом ионообменной адсорбции на сульфоугле можно достигнуть концентрирования и обогащения ионообменника Cu и частичного выделения Mn. В. Сазанова

11992. **Применение трилона «Б» в ионообменной хроматографии. Сообщение I. Головатый Р. Н.**, Доповіді та повідомлення Львівськ. ун-т, 1955, вип. 6 ч. 2, 131—134

Для отделения Fe от Mn, Zn, Be, Mg, Ba, Ca, Li и K к слабокислому р-ру прибавляют 2—3 капли 5%-ного р-ра NH_4SCN и 0,2 н. р-р комплексона **III** (**I**) до обесцвечивания. Нейтрализуют NH_4OH по метиловому оранжевому (**II**) и фильтруют через слой (12 *г*) H-катионита (**III**) (1—2 *мл/мин*). Fe поступает в фильтрат. Для отделения Al от Be, Mg, Mn, Zn и Li к слабосолянокислому р-ру добавляют 2—3-кратный избыток **I** (из расчета на Al), нейтрализуют NH_4OH по **II** и фильтруют через слой **III**. Al поступает в фильтрат. Из водн. р-ров при pH 4,4 Cr количественно поглощается **III** при любом избытке **I**; это свойство использовано для отделения Cr от Al, Fe, Ni и Cu. Для отделения Ni от Mg, Be, Mn и Zn к слабо кислому р-ру добавляют 2—3-кратный

избыток I (из расчета на Ni), нейтрализуют NH_4OH по метиловому красному и фильтруют через NH_4-катионит. Ni поступает в фильтрат. Для отделения Cu от Ag к р-ру добавляют NH_4OH, а затем насыщ. р-р I до исчезновения синей окраски; при фильтровании через слой NH_4-катионита Cu поступает в фильтрат, Ag задерживается катионитом. Т. Леви

11993. Применение хроматографии на бумаге для обнаружения загрязняющих катионов в неорганических препаратах. **Иванова М. С.** Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1956, **7**, (10), 77—83

Хроматографирование на бумаге неорганич. катионов хорошо осуществляется на отечественной фильтровальной бумаге «синяя лента». Описаны методы очистки бумаги, аппаратура и методика получения хроматограмм на полосах и круглых фильтрах. Определены величины R_f для 12 наиболее распространенных катионов (Al^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}, Sb^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}) «Пятна» катионов обнаруживают по флуоресценции их оксихинолинатов. В. Сазанова

11994. Осадочная хроматография катионов на бумаге с применением 8-оксихинолина. I. II. Нагаи (オキシンによる無機陽イオンの沈殿ペーパークロマトグラフ. 第2報. 氷井英夫) 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem Sec., 1955, **76**, № 11, 1246—1248; 1956, **77**, № 8, 1267—1270 (япон.)

11995. Количественная хроматография на бумаге. II. Определение анионов. III. Механизм образования хроматограмм анионов. IV. Определение ферроцианид ионов путем измерения площади хроматограмм. V. Микроопределение ферроцианид-ионов путем измерения светоотражения хроматограмм. Мурата. (試drawn紙による定量クロマトグラフ法の研究. 第2報. 陰イオンの定量に關する基礎的實驗. 第3報. 陰イオンのクロマトグラム生成機構について. 第4報. クロマトグラムの面積によるフエロシアンイオンの定量. 第5報. クロマトグラムの分光反射率測定による微量フエロシアンイオンの定量. 村田旭) 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem Sec., 1955, **76**, № 5, 517—520; № 9, 1040—1045; 1956, **77**, № 4, 631—636; № 5, 781—786 (япон.)

Сообщение I см. РЖХим, 1957, 4670.

11996. Хроматография на бумаге с непрерывным изменением состава растворителя. Часть I. Разделение жирных кислот. Часть II. Разделение поверхностноактивных веществ. Франкс (Paper chromatography with continuous change in solvent composition. Part I. Separation of fatty acids. Part II. Separation of Surface-active Agents. **Franks F.**), Analyst, 1956, **81**, № 964, 384—390, 391—393 (англ.)

I. Описаны метод и аппаратура, позволяющие проводить хроматографирование на бумаге с р-рителем, состав которого непрерывно изменяется; метод позволяет разделять весьма сходные соединения-гомологи на узких полосках бумаги. Метод применен для разделения смеси жирных к-т с длинной цепью, получаемых из ацетоновых экстрактов детергентов (каприновая, лауриновая, пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, миристиновая, линолевая к-ты).

II. Метод и аппаратура, описанные в части I, использованы для разделения смесей поверхностноактивных в-в и детергентов; не удалось идентифицировать разделенные компоненты технич. детергентов из-за отсутствия соответствующих чистых соединений, необходимых для сравнения. А. Зозуля

11997. Поглощение фильтровальной бумагой ионов металлов из очень разбавленных растворов. Троицкий К. В., Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1956, **7** (10), 96—103

При фильтровании через бумажные фильтры весьма разб. нейтр. р-ров, содержащих Ni, Co и Au в порах фильтров, происходит 2—9 -кратное концентрирование этих элементов. Относительно более полное поглощение металлов бумажными фильтрами наблюдается при фильтровании их очень разб. р-ров (0,5—1,0 γ/*мл*). Предложен способ концентрирования и обнаружения ничтожных следов различных элементов в разнообразных объектах, основанный на прохождении р-ра через большое число слоев фильтровальной бумаги. В. Сазанова

11998. Электрохроматография. XI. Количественное определение малых количеств Ba^{2+} и Al^{3+} по длине зоны на фильтровальной бумаге. XII. Влияние концентрации пробы и буферного раствора на длину зоны комплексного иона. XIII. Соотношение между валентностью кобальт-амминовых комплексных ионов и их подвижностью на фильтровальной бумаге. XIV. Разделение гидратных изомеров хлорида и сульфата трехвалентного хрома. XV. Разделение комплексных роданидов железа. XVI—XVII. Соотношение между адсорбцией ионов на фильтровальной бумаге и их подвижностью на бумаге. Маки (電氣クロマトグラフ法. 第11報. 濾紙上の移動帶の長さより微量のBa^{2+}, Al^{3+}の定量. 第12報. 錯イオンの場合における試料および緩衝液の濃度と移動帶の長さとの關係. 第13報. コバルトアンミン錯イオンの價數とその濾紙上の移動度との關係. 第14報. 鹽化クロムおよび硫酸クロムの水化異性體の分離. 第15報. 第2鉄チオシアン錯鹽の分離. 第16報. 濾紙のイオン交換に關する研究. 第17報. イオンの濾紙への吸着とその濾紙中の移動との關係. 牧正文) 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 7, 413—417; № 6, 377—379; № 8, 512—514; № 9, 547—549; 1956, **5**, № 3, 138—141, № 1, 23—29 (япон.; рез. англ).

XI. При нанесении на полоску фильтровальной бумаги, смоченной буферным р-ром (БР), капли р-ра Ba^{2+} или Al^{3+} и создании разности потенциалов происходит миграция Ba^{2+} или Al^{3+}. Длина зоны, в которой концентрируются мигрирующие ионы пропорциональна их конц-ии, что делает возможным определение малых кол-в Ba^{2+} или Al^{3+}. 150—1500γ Ba^{2+} на бумаге, насыщ. БР $CH_3COOH=CH_3COONa$, или 25—500γ Al^{3+} на бумаге, насыщ. БР $HCl=CH_3COONa$, определяют с погрешностью $\pm$10%. При одинаковых кол-вах нанесенного на бумагу Al^{3+} длина зоны, в которой распределяются мигрирующие ионы Al^{3+}, слегка увеличивается с возрастанием конц-ии Al.

XII. Линейная зависимость между конц-ией иона и обратная зависимость между ионной силой БР и длиной зоны в которой концентрируются мигрирующие ионы РЖХим, 1956, 68608; см. пред. реф.) обнаружена и для комплексных ионов $[Co(NH_3)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ хотя $[Fe(CN)_6]^{4-}$ обладает свойствами аниона. Б. Застенкер

XIII. Установлено, что комплексы, обладающие одинаковыми валентностями, имеют и одинаковую электрофоретич. подвижность, независимо от различия их строения. Подвижность возрастает с увеличением валентности. Эти факты могут быть использованы для разработки метода определения валентности комплексных ионов, их разделения и идентификации.

В. Анохин

XIV. Р-ция гидратации, происходящая в соответствии с общим ур-нием $[MY_1X_m]^{(k-m)} + n\,H_2O \rightarrow [MY_1X_{m-n} \cdot (H_2O)_n]^{(k-m+n)+}$, где M — центральный атом металла с валентностью, равной k, вызывает изменение электрич. заряда комплексной соли, что создает возможность разделения гидратированных продуктов в порядке их электрич. зарядов. Осуществлено разделение трех изомеров $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, а именно: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. $[Cr(H_2O)_5Cl] \cdot Cl_2 \cdot H_2O$ и $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$, и разделение сульфата Cr(3+) на пурпурный и зеленый изомер в последовательности, соответствующей изменению их электрич.

зарядов. Основным компонентом окрашенного в зеленый цвет сульфата Cr(3+), получаемого кипячением окрашенного в пурпурный цвет сульфата Cr(3+) с водой, является $[Cr(SO_4)]^+$; сульфат и хлорид Cr(3+) при кипячении с водой подвергаются не только гидратации, но и гидролизу; выделен ряд продуктов гидролиза. Т. Леви

XV. Наблюдалась электромиграция пятен Fe(3+), нанесенных на полоски фильтровальной бумаги, пропитанные р-рами KSCN различной конц-ии. При не очень высоких конц-иях KSCN существуют, по-видимому, комплексные катионы $[Fe(SCN)]^{2+}$ и $[Fe(SCN)]^+$, а при конц-иях > 1 *M* — полосы движутся к аноду, что указывает на образование отрицательно заряженных комплексных ионов.

XVI. Путем определения 1) степени эквивалентности обмена катиона Ni^{2+} на H^+ или Na^+, предварительно сорбированные на фильтровальной бумаге, и 2) относительной легкости отмывки сорбированного Ni^{2+} установлено, что главную роль в адсорбции катионов бумагой играет ионообменный механизм; капиллярно адсорбированные ионы легко отмываются водой. Эквивалентность обмена не зависит ни от времени контакта бумаги с р-ром, ни от изменений конц-ий р-ра.

XVII. Подвижность ионов (u) на фильтровальной бумаге определяется ур-нием: $u = U(1 + a_s c_s / a_L c_L)^{-1} = U\alpha$, где U — подвижность ионов в свободном водн. р-ре, a_s — объем неподвижной фазы, c_L — конц-ия в ней адсорбируемого катиона, a_L — объем р-ра в 1 *г* бумаги, c_L — конц-ия катиона в р-ре. На примере Ni^{2+} и Mg^{2+} в статич. условиях определены значения α и величина обменной сорбции при различных pH и, при наложении электрич. поля, — отношения u/U и показана тенденция к снижению u/U с ростом pH. Делается вывод, что механизм разделения ионов при электрофорезе в основном определяется ионообменной сорбцией на фильтровальной бумаге. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 1197. В. Анохин

11999. Применение катионитов в микрокристаллоскопическом анализе. Коблянский А. Г., Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1956, **7** (10), 89—95

Зерна катионита, адсорбировавшие подлежащие открытию ионы, помещают в каплю реактива и наблюдают образование кристаллов. Способ позволяет обнаружить ионы, адсорбированные катионитом из р-ров, конц-ия которых в 10—40 раз ниже предельной конц-ии для соответствующей микрокристаллоскопич. р-ции. Описано открытие K^+ в виде $Bi_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$ или $K_2PbCu(NO_2)_6$, Na^+ в виде $Bi_2(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4$, Mg^{2+} в виде $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$; Ca^{2+} в виде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; Ba^{2+} в виде $BaC_2O_4 \cdot nH_2O$; Co^{2+} в виде $Co[Hg(SCN)_4]Ni^{2+}$ в виде диметилглиоксимата и Cu^{2+} в виде $Cu[Hg(SCN)_4]$. В. Сазанова

12000. Объемный анализ с помощью сульфата двухвалентного хрома. XIII. Потенциометрическое титрование персульфата при помощи сульфата двухвалентного хрома. XIV. О потенциометрическом титровании селенистой кислоты при помощи сульфата двухвалентного хрома. XV. О потенциометрическом титровании феррицианида и ванадата. Мураки (第一クロム鹽による容量分析法の研究.第 13 報. 硫酸第一クロムによる過硫酸鹽の電位差滴定.第 14 報. 硫酸第一クロムによる亜セレン酸の電位差滴定について. 第 15 報.硫酸第一クロムによるフェリシアン酸鹽ならびにバナジン酸鹽の電位差滴定・村木勇夫)，日本化學雑誌，Нихон кагаку дзасси, J.Chem.Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 2, 196—198; 198—201; 201—203 (япон.)

XIII. $K_2S_2O_8$ в 1,8 н. р-ре H_2SO_4 титруют потенциометрически 0,1 н. р-ром $CrSO_4$ при комнатной т-ре.

XIV. Р-р селенита в 6 н. HCl титруют потенциометрически 0,1 н. $CrSO_4$ при комнатной т-ре. Прибавление значительных кол-в NaCl благоприятствует определению. Смесь Fe^{3+} и SeO_3^{2-} проанализировать не удается.

XV. Окончание восстановления VO_3^- до VO^{2+} можно установить потенциометрич. методом. Прибавление 0,005 *M* JCl к р-ру позволяет осуществить потенциометрич. титрование иона VO^{2+} до V^{3+}. Найдено, что прямое потенциометрич. титрование феррицианида р-ром $CrSO_4$ связано с затруднениями, так как Zn^{2+}, содержащийся в р-ре $CrSO_4$, нарушает процесс восстановления. Zn^{2+} попадает в р-р $CrSO_4$ при его получении путем восстановления жидкой амальгамой. Поэтому к феррицианиду прибавляют избыток $CrSO_4$, который титруют р-ром метиленовой сини. Сообщение XII РЖХим, 1956, 75290

Chem. Abstrs., 1955, 49, № 21, 14567. K. Yamasaki

12001. Применение потенциометрического титрования. II. Определение однородности стекольных и эмалевых шихт. Варка (Použití potenciometrických titrací. II. Stanovení homogenity sklářských a smaltařskych kmenů. Várka Josef), Sklář a keramik, 1956, 6, № 6, 144—145 (чеш.)

Для определения однородности шихт берут из двух разных мест пробы по 20—30 *г* и отвешивают навески по 10 *г*, которые смывают в мерные колбы емк. 250 *мл*. Смесь доводят водой до метки, перемешивают и через 3—5 мин. отбирают пипеткой 50 *мл* р-ра, разбавляют 50 *мл* воды и титруют 0,1 н. HCl (I) потенциометрич. способом, применяя два Sb-электрода, буферный р-р (pH 7,94 по Сёренсену) и гальванометр с чувствительностью 10^{-6} *а*. Продолжительность определения 15—20 мин. При достаточно однородных шихтах разница между титрованиями проб из двух разных мест составляет $< 0,3$ *мл* I. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 51081. Н. Туркевич

12002. Аналитическая химия. Полярографический анализ неорганических веществ. Исихаси, Нагаи (分析化學・無機ポーラログラフ分析.I石橋雅永義，井外伐土)，化學，Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 6, 2—6 (япон.)

Обзор за 1955 г. Библ. 21 назв.

12003. Применение маскировки ионов для совместного полярографического определения элементов с совпадающими потенциалами восстановления. Баев Ф. К., Коваленко П. Р., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1956, **7**(10), 119—135

Рассмотрен вопрос о возможности совместного полярографич. определения элементов с совпадающими потенциалами восстановления с точки зрения повышения специфичности путем маскировки одного из восстанавливаемых ионов. Применена маскировка иона Sn(4+) для целей прямого полярографич. определения последнего и Pb при их совместном присутствии в р-рах, содержащих большие кол-ва Zn. Содержание Pb определяют после подавления диффузионного тока Sn, а содержание последнего — по разности высот полярографич. волн, полученных до и после маскировки Sn(4+). В присутствии больших кол-в Zn (50—200 *г/л*) и при содержании от 0,005 до 1 *г/л* Sn диффузионный ток последнего полностью подавляется при 0,05—1%-ном содержании цитрат-иона и при pH 1,5—3,5. В этих условиях Zn не восстанавливается, и высота полярографич. волны Pb прямо пропорциональна его конц-ии. В солянокислом р-ре общая высота диффузионных волн Sn(4+) и Pb равна сумме высот волн этих металлов, взятых отдельно. Между конц-ией и высотой волны как Sn, так и Pb существует прямо пропорциональная зависимость. В. Сазанова

12004. Исследования в области полярографического анализа. XVIII. Концентрациометр с прямым отсчетом. Применение дифференциальной техники

в полярографическом анализе. Ф у д з и н а г а (Studies on the polarographic analysis (XVIII). Direct reading concentration-meter. The use of differential technique in the polarographic analysis. F u j i n a g a T a i t i r o), Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1955, **33**, № 3, 107—113 (англ.)

При присоединении дифференциатора (двухполюсного поворотного переключателя) к обычной полярографич. аппаратуре вольтамперная кривая дифференцируется по потенциалу. Для определения Zn в латуни навеску растворяют в царской водке, р-р выпаривают до сиропообразной консистенции, периодически добавляя конц. HCl, и разбавляют до определенного объема. К аликвотной порции р-ра прибавляют равный объем 2 н. р-ра NH_4OH и NH_4Cl, содержащего 0,02% желатины. Р-р помещают в одно колено Н-образной электролитич. ячейки (в другом колене помещают насыщ. Hg_2Cl_2 электрод), переключатель ставят в такое положение, чтобы разность $E - \Delta E/2$ составляла —1,3 *b*, и полярографируют. 10-кратный избыток Cu^{2+} или Cd^{2+} не мешает; большие кол-ва Ni мешают. Сообщение XVII см. РЖХим, 1955, 4009.

Ф. Линкова

12005. **Амперометрическое титрование. VI. Применение оксидного электрода с высоким положительным потенциалом при определении хромата и ванадата с помощью двухвалентного железа. И с и б а с и Ф у д з и н а г а, С и н о д з у к а** (流滴定法.その6.第一鉄イオンによるクロム，バナジウムの定量・高電位酸化物電極の短絡へ滴定の應用・石橋雅義，藤永太一郎 篠塚富士子），日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 2, 265—266 (япон.)

Часть V см. Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, **25**, 142.

12006. **Влияние температуры на скорость электроанализа. К а р н и ц к и й В. А.**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 447—452

Опыты по электролизу солей проводились с применением Pt-пластинки в качестве катода и Pt-спирального анода при постоянном напряжении на электродах или, чаще, при постоянной поляризации катода; электролитом служили чистые р-ры солей и р-ры тех же солей с различными добавками, поддерживающими определенную величину pH. Скорость электроосаждения зависит от т-ры. Приводятся ур-ния, выражающие зависимость скорости электроосаждения от т-ры при условии протекания одного и того же электродного процесса. Оптимальной т-рой для ускорения процесса электроосаждения металлов следует считать т-ру кипения электролита. Характер процесса осаждения зависит от состава электролита. Появление максимумов на кривых, полученных при осаждении Cu из р-ра $CuSO_4$ без подкисления (Горбачев С. В., Старостенко Е. П., Ж. физ. хим., 1950, **24**, 881), зависит от недостаточности кислотности р-ра и не представляет собой общего явления, а объясняется влиянием гидролиза, усиливающегося при повышении т-ры и приводящего к изменению электродного процесса — осаждению Cu вместо Cu_2S на катоде. Полученные данные должны иметь практич. значение в ускоренном электроанализе.

И. Кузьмина

12007. **Электролиз при контролируемом потенциале. V. Новый автоматически регулируемый аппарат. VI. Конструкция чувствительного автоматического прибора. И с и б а с и, Ф у д з и н а г а** (Controlled potential electrolysis. V. A new automatically controlled apparatus. VI. Construction of a sensitive automatic instrument. I s h i b a s h i M a s a y o s h i, F u j i n a g a T a i c h i r o), Bull. Inst. Chem. res. Kyoto Univ., 1953, **31**, 254—259 (англ.); 分析化學，Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1954, **3**, 96—98 (япон.)

V. Описан новый чувствительный потенциостат с переключателем гальванометра и реверсивным мотором, работающий на переменном токе напряжением 110 *в*, за исключением сухой батареи на 1,5 *в* для создания катодного потенциала. Чувствительность к изменениям на электроде $\pm$ 7 *мв*. Пользуясь этим аппаратом, определяли Cu в присутствии Bi, Pb и др., Ni в присутствии Zn и получали удовлетворительные результаты. Электролиз проверяли, применяя меченые атомы ThC и ThB. Обнаружено небольшое кол-во примесей в осадке Cu. Пульсацию катодного потенциала, вызванную выпрямлением тока, наблюдали с помощью катодно-лучевого осциллографа, но максим. пульсации была $<$ 4 *мв*.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 12, 8004.

Shozaburo Kitaoka

VI. Описана конструкция чувствительного потенциостата. Аппарат состоит из переключателя гальванометра, выпрямителя переменного тока, реверсивного мотора и работает на переменном токе 110 *в*, за исключением дополнительной сухой батареи на 1,5 *в* для катодного потенциала. Рабочая емкость электролиза 30 *в* при 3 *а*, а чувствительность к изменениям электролиза $\pm$ 7 *мв*. Дана схема проводки.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 16, 9113. Keihei Ueno

12008. **Электрометрическое титрование с двумя поляризованными электродами второго порядка. С а м с о н** (Electrometric titrations with two polarized second — order electrodes. S a m s o n S.), Analyt. Chim. Acta, 1955, **13**, № 5, 473—486 (англ.; рез. нем., франц.)

Доказана возможность электрометрич. титрования при постоянном сопротивлении и употреблении двух поляризованных электродов (Э) второго порядка (РЖХимБх, 1955, 5057). При разности потенциалов V между двумя одинаковыми Э, E каждого Э меняется в соответствии с выражением (dE) катода $/dV < 0$ и (dE) анода$/ dV > 0$ и потенциал поляризации между Э равный $\Delta_i E = ({}_iE)$ анода — $({}_iE)$ катода, вызывается током поляризации $i = (V - \Delta_i E)/(R + r)$ (где R и r — соответственно внешнее сопротивление прибора и внутреннее сопротивление ячейки). Если $i = f({}_iE, [Ag^+])$, то при электролизе справедливо ур-ние $i = F(\Delta_i E, [Ag^+])$. При постоянном i: $(\Delta_i E)_i = F'([Ag^+])$, при постоянном $\Delta_i E$: $(i) = F''([Ag^+])$. Процесс титрования контролируют по $\Delta_i E$ или i. Электрич. сопротивление прибора и ячейки должно быть низким; к р-ру прибавляют индифферентный электролит (на 30 *мл* р-ра пробы 5 *мл* насыщ. р-ра $Mg(NO_3)_2$). Подготовка поверхности Ag и слоя AgCl имеет большое значение (слой AgCl должен быть тонким и пористым для постоянной подвижности ионов). Ag наносят на Pt-проволку, предварительно обработанную конц. HNO_3 и промытую водой. Р-р для нанесения слоя Ag готовят растворением в горячем профильтрованном 20%-ном р-ре KCN твердого AgCN; избыток AgCN отфильтровывают; при охлаждении выкристаллизовывается $KAg(CN)_2$; из 1%-ного р-ра этой соли удаляют CN^- (добавлением разб. р-ра $AgNO_3$). Катодное пространство отделяют от анодного; применяют соляной мостик с NH_4NO_3. Э с Ag-покрытием анодно поляризуют 10 сек. в 2%-ном р-ре KCl с 0,1% KNO_3 при плотности тока 2 *ма/см²* (катод Pt-проволока); затем Э с Ag-покрытием включают на 5 сек. в качестве катода; описанную операцию повторяют 10 раз и затем хлорируют Ag=Э (10 мин. при 2,25 *ма/см²*). Изучена кривая поляризации при титровании Cl^- р-ром $AgNO_3$ и подтверждены приведенные выше теоретич. выводы; титрованный р-р следует вводить быстро и равномерно. При конц-ии р-ров $\geqslant$ 0,005 н. i быстро уменьшается вблизи конечной точки; оптимальное значение V 10—80 *мв*. Титрование

Br^- и J^- выполнимо при использовании Э Ag/AgJ и Ag/AgBr. Даже при употреблении 0,001 н. р-ра $AgNO_3$ титрование может быть осуществлено без графич. определения конечной точки. Т. Леви

12009. Химический анализ методом рентгеноспектроскопии. **Энгстрём** (Kemisk analys medelyst röntgenspektroskopi. Engström Arne), Teknika (Sver.), 1956, № 3, 9—12 (швед.)

Популярная статья.

12010. Процессы в газовом разряде при спектрохимическом определении неметаллов с ультракоротковолновым возбуждением по Гаттереру и Фродлю. **Бецольд** (Vorgänge in der gasentladung beim spektrochemischen Nachweis von Nichtmetallen durch Anregung mit Ultrakurzwellen nach Gatterer und Frodl. Bezold Dieter von), Z. Angew. Phys., 1956, 8, № 6, 269—281 (нем.)

Для возбуждения спектров неметаллов в кварцевую разрядную трубку диам. 20 *мм* помещают ~ 10 *мг* в-ва. Трубка окружена катушкой (10 витков), питаемой от ВЧ-генератора ($3 \cdot 10^7$ *гц*, мощность на выходе 300 *ва*). Через один из концов трубки производят спектрохим. наблюдения, другой присоединяется к вакуумной системе (Gatterer A., Frodl V., Ricerche Spettroscopiche, 1946, **1**, 201; РЖХим, 1955, 49124). Для изучения процессов в безэлектродном ВЧ-разряде использована аппаратура, включающая вакуумную установку, ВЧ-генератор, спектрограф или двойной монохроматор с фотоумножителем, электронный переключатель, позволяющий использовать катодный осциллограф одновременно для записи анодного тока генератора и тока от фотоумножителя, показывающего интенсивность спектральной линии. Для зажигания разряда при анализе в-в с малой упругостью пара трубка наполнялась газами. Возбуждение свечения газов импульсами высокой частоты (~ 1 мсек. 35 *Мгц*, 6 *ква*) показало соответствие между регистрируемой осциллографом зависимостью интенсивности линии от времени и функцией возбуждения данной линии. Сделано заключение, что свободные электроны движутся в трубке не в такт с частотой генератора, а обладают температурным распределением. Приведены измерения интенсивности линий для твердых в-в, находящихся в разряде, эффекты поглощения газов, результаты электрич. исследований неустойчивых условий разряда. Описаны теоретич. данные о кинетике и распределении энергии в разряде, о процессах испарения и возбуждения в трубке. Е. Гринзайд

12011. Количественное спектральное определение следов элементов. **Шаррер, Юдель** (Zur quantitativen Bestimmung von Spurenelementen auf spektrochemischem Wege. Scharrer K., Judel G. K.), Z. Pflanzenernähr., Düng, Bodenkunde, 1956, № **73**, 2, 107—115 (нем.)

40 *г* воздушно-сухой почвы обжигают в течение нескольких часов при 450°, экстрагируют 10%-ным р-ром HCl и фильтруют. В фильтрате колориметрически с α, α'-дипиридилом определяют Fe. От фильтрата отбирают объем р-ра, соответствующий содержанию 40 *мг* Fe, и доводят pH до 4,8. Щел. и щел.-зем. металлы, Al и Ti связываются сульфосалициловой к-той в комплекс, тяжелые металлы количественно осаждаются пирролидиндитиокарбаматом натрия и экстрагируются хлороформом. В качестве эталонов используют синтетические р-ры, соответствующие составу почв. Аналитич. пары линий: Co 3453,50—Fe 3459,99; Zn 3345,02—Fe 3339,19; Cu 3273,96—Fe 3271,00; Mo 3170,34 — Fe 3171,35; V 3183,40 — Fe 3180,75; Mn 3044,56— Fe 3068,17; Ni 3012,00 Fe 3014,17; Sn 2839,98—Fe 2838, 45; Pb 2833,06—Fe 2828,89 A. Озоленный экстракт смешивают с NaCl и угольным порошком в отношении 1 : 1 : 3, истирают в ступке и помещают в отверстие угольного анода с наружным диам. 3 *мм*, внутренним 2 *мм* при глубине 12 *мм*. Спектр возбуждают в дуге постоянного тока при дуговом промежутке 10 *мм* и силе тока 10 *а*. Применен спектрограф большой дисперсии с 3-линзовой системой освещения при ширине щели 20 μ. Перед щелью ставят 3-ступенчатый сектор со 100, 50 и 10% пропускания. При построении градуировочного графика учитывают фон и остаточные конц-ии. Средняя ошибка анализа (в %): Co ± 1,8; Cu ± 3,2; Mn ± 7,1; Mo ± 5,4; Ni ± 1,6; Zn ± 5,0. Высокая воспроизводимость анализа объясняется автором правильно проводимым обогащением, в результате которого проба состоит на 95% из Fe_2O_3. Е. Гринзайд

12012. Определение следов элементов в свинцовом блеске. Спектрографический метод количественного определения следов элементов в свинцовом блеске. **Хегеман, Зибель** (Bestimmung der Spurenelemente im Bleiglanz. Ein spektrographisches Analysenverfahren zur quantitativen Bestimmung der Spurenelemente im Bleiglanz. Hegemann Fr., Sybel C. von), Metall, 1955, **9**, № 3/4, 91—96 (нем.)

Пробу смешивают с угольным порошком и набивают в угольный электрод, сточенный на конце до 3 *мм* в диаметр, с отверстием глубиной 4 *мм* и диам. 2 *мм*. Спектры фотографируют на спектрографе 0—24. Анализ проводят по методу Аддинка путем визуального сравнения плотностей линий со шкалой почернений на фотобумаге (Addink N. W. H., Spectrochim. acta, 1950, 4, 36). Для определения средне- и высококипящих элементов Pb, Cu, Ag, Mn, Fe, Ni пробу смешивают с угольным порошком в отношении 1 : 2 и набивают в уголь, служащий анодом. В смесь добавляют 0,1% Ga_2O_3 в качестве внутреннего стандарта. Продолжительность экспозиции 50 сек. Для определения летучих As, Zn пробу смешивают с угольным порошком (1 : 1) и добавляют 0,1% CdO, включая уголь катодом. Продолжительность экспозиции 30 сек. Для определения Tl, с целью подавления полос CN, пробу смешивают с углем и KCl в отношении 2 : 1 : 1 и испаряют в-во из катода. Сила тока дуги при всех вариантах анализа 8 *а*, дуговой промежуток 4 *мм*, ширина щели 8 μ. Чувствительность обнаружения в %: Ag, Cu $1 \cdot 10^{-5}$, Mn $3 \cdot 10^{-5}$, Bi, Fe, Tl $1 \cdot 10^{-4}$, Ni, Au $5 \cdot 10^{-4}$, As, Co, Sb $1 \cdot 10^{-3}$, Zn $5 \cdot 10^{-3}$. Средняя ошибка анализа в пределах 4—8%. Приведены кривые временного хода испарения элементов. Е. Шрейдер

12013. Спектрохимическое определение примесей в поваренной соли, рассоле и каустической соде. **Ясуи, Судзуки** (カヒイソーダ，食鹽ブラインならびに原料食鹽中に含まれる微量不純分の分光化學的定量について. 安井永三，鈴木汎)， 工業化學雜誌， Kōgyō kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 3, 170—174 (япон.)

12014. Спектроаналитическое исследование исходных материалов для полупроводящих $A^{III}B^V$-соединений. **Голлинг** (Spektralanalytische Untersuchungen der Ausgangssubstanzen für halbleitende $A^{III}B^V$-Verbindungen. Golling E.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 6, 459—463 (нем.)

Описано определение следов элементов по методу Гарвея (Harvey C. E. Spectrochemical Procedures. California, 1949). Навеску пробы смешивают с углем в отношении 1 : 1 и сжигают в угольном электроде дуги постоянного тока при силе ток 9,5—11,5*а* и дуговом промежутке 9 *мм*. Экспозиция определяется полным выгоранием пробы. На щель проектируют средний участок дуги. Применен кварцевый спектрограф. Градуировку средней дисперсии при ширине щели 30 μ производят по синтетич. эталонам, в некоторых случаях по хим. анализированным пробам. Для колич. анализа приме-

няется миним. конц-ия, при которой отношение интенсивности линии (I_1) к интенсивности фона (I_2) равно не менее 0,5. Градуировочные графики в координатах $\lg(I_1/I_2)$ имеют наклон 45°. Отклонение в воспроизводимости величины $I_1:I_2$ для однородных проб равно ±10%. Точность анализа характеризуют фактором, равным 2±1. При сравнении с хим. анализом лишь в 25% случаев результаты спектрального анализа вышли за область от $^1/_2C_x$ до $2C_x$. Высокая ошибка анализа при сравнительно хорошей воспроизводимости обусловлена систематич. погрешностями при градуировке по синтетич. эталонам. При определении следов примесей указанные погрешности анализа допустимы. Дана таблица чувствительности применительно к определению большого числа элементов примесей в B, Al, Ga, In, As и Sb. Для визуальной оценки спектральных линий I_1/I_2 может быть равно 0,15. Поэтому чувствительность определения при качеств. анализе значительно выше. Кроме того, отношение I_1/I_2 может быть повышено в 2 раза уменьшением щели до 15 μ. Е. Гринзайд

12015. **Аппаратура и принципы пламенной спектрофотометрии. Влияние посторонних ионов при одновременном определении пяти элементов. М а р г о ш е с, В а л л и** (Instumentation and principles of flame spectrometry. Effect of extraneous ions in simultaneous determination of five elements. M a r g o s h e s M a r v i n, V a l l e e B e r t L.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 180—184 (англ.)

Изучение влияния посторонних ионов при одновременном пламеннофотометрич. определении 5 элементов с помощью многоканального пламенного спектрофотометра показало, что влияние катионов заключается в создании ими гетерохроматич. фона, который, однако, не мешает измерению (над фоном) интенсивности монохроматич. линии определяемого элемента. Введение поправки на фон производится автоматически, но степень ее точности зависит от соотношения интенсивностей фона и измеряемой линии или края полосы. При небольшой величине этого отношения погрешность ⩽ 1—2%, при большей величине ⩾ 10% и быстро возрастает по мере увеличения этого отношения. Влияние некоторых анионов (SO_4^{2-}, PO_4^{3-} и др.) заключается в понижении интенсивности излучения щел.-зем. металлов (ЩЗМ). Эти анионы образуют с ЩЗМ соединения с высокими т-рой плавления и т-рой кипения, которые не успевают полностью испариться за время пребывания их в пламени и, следовательно, не дают возможности всем анионам ЩЗМ возбудиться до свечения. Ион $C_2O_4^{2-}$ также мешает, понижая интенсивность излучения Ca в результате образования последним с продуктами разложения иона $C_2O_4^{2-}$ тугоплавкой CaO. На излучение Sr ион $C_2O_4^{2-}$, однако, влияния не оказывает. Мешающее влияние упомянутых анионов может быть уменьшено за счет увеличения т-ры пламени, однако эффективным является лишь их предварительное хим. отделение. А. Горюнов

12016. **Исследование в области пламенного спектрохимического анализа. I. Микроопределение натрия в металлическом алюминии. II. Микроопределение кальция и магния. И к э д а** （焔光分光分析法の研究.第 1 報.アルミニウム地金中の Na の定量・第 2 報.微量のカルシウムおよびマグネシウムの定量. 池田重良）, 日本化學雑誌» Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 4, 354—357; № 7, 783—787 (япон.)

12017. **Роль фосфорной кислоты в пламеннофотометрическом анализе. I. Ц у т и х а с и, С э к и д о** （炎光分光分析におけるリン酸の妨害作用.第 1 報. 土橋正二, 關戸榮一）, 日本化學雑誌» Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 5, 708—712 (япон.)

12018. **Метод внесения поправки на поглощение примесями при спектрофотометрическом анализе в УФ-области. А ш т о н, Т у т и л л** (A method of correcting for irrelevant absorption in ultra-violet spectrophotometric analysis. A s h t o n G. C., T o o t i l l J. P. R.), Analyst, 1956, **81**, № 961, 232—238 (англ.)

Метод внесения поправки на поглощение примесями при спектрофотометрич. анализе в УФ-области, описанный ранее (РЖХим, 1956, 78535) и основанный на вычислении ряда коэффициентов, зависящих от формы кривой светопоглощения в области λ макс., применен при анализе синтетич. смесей гризеофульвина с различными в-вами, поглощающими в УФ-области. В качестве добавок были выбраны *n*-нитрофенилуксусная к-та (почти линейный спектр поглощения), 6-метилхинолин (спектр поглощения приближается к простой кривой), 2-аминохинолин (спектр с минимумом при 292—293 *м*μ) и антрон (более сложный спектр с небольшим максимумом при ∼ 296 *м*μ). Спектрофотометрич. измерения при семи длинах волн (от 288 до 300 *м*μ с интервалом 2 *м*μ) для содержаний примесей 0,15, 25, 50, 75 и 100% производили на кварцевом спектрофотометре Уникам SP 500 с 1-*см* кюветами. Установлено, что описанный ранее метод дает хорошие результаты при форме кривой светопоглощения, приближающейся к форме кривой ур-ния второй степени (*n*-нитрофенилуксусная к-та и 6-метилхинолин), даже в том случае, если кол-во примеси превышает кол-во исследуемого в-ва в 2—3 раза. Описанный метод внесения поправки применим и при более сложных спектрах поглощения примесей (но все же при более низком их порядке, чем у исследуемого в-ва), а также при известном спектре поглощения примеси (или нескольких примесей) и возможности вычисления коэффициентов, статистически независимых при употребляемых длинах волн от спектра поглощения примесей. Приведены примеры вычисления поправок на поглощение 2-аминохинолина и антрона в смеси в гризеофульвином. Т. Леви

12019. **Количественный анализ по инфракрасным спектрам III. Количественный анализ фаз, диспергированных в жидком парафине. К а м а д а, Т а н а к а. IV. Предел определения примесей в сырье для органического синтеза. К а м а д а, Т а н а к а, Х а я с и б а р а. V. Определение изомеров нафталинмоносульфокислоты и изомеров β-нафтолмоносульфокислоты. Т а н а к а** （赤外線吸收スペクトルによる定量分析. 第 3 報. 流動パラフイン中の分散系の定量方法.鎌田仁,田中誠之.第 4 報・有機合成原料中の微量不純物の檢知限度の研究.鎌田仁, 田中誠之, 林原儀二.第 5 報. アルミニウムステアレイト法によるナフタレンモノスルホン酸異性體およびβ-ナフトールモノスルホン酸異性體の分析. 田中誠之）, 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 2, 71—73; № 9, 545—546; 1956, 5, № 4, 216—219 (япон.; рез. англ.)

III. Исследован колич. анализ твердых проб, не растворимых или трудно растворимых в р-рителях, обычно применяемых при ИК-анализе, и диспергированных в жидком парафине. Смесь 1,5-динитро- и 1,8-динитронафталинов, полученную после удаления мононитронафталина экстракцией CS_2 из нитрованного нафталина, анализировали по поглощению при 11,24 и 11,96 μ. Отношение между высотами волн этих двух полос в ИК-спектре поглощения и отношение этих двух в-в применено для составления рабочих функций; при этом различие в толщине слоя пробы не влияет на полученные результаты. Кривая, получаемая нанесением отношений 1,5 изомер (1,8 — изомер по ординате и *B*) (*B* — *A*) (где *A* — высота волны при 11,24 μ, а *B* — высота волны при 11,96 μ), по абс-

циссе, линейна. Выполнены анализы продажных продуктов; среднеквадратичная погрешность для 1,5- изомера при содержании 30 —50% составляет ~ 2%.
В. Коробкин

IV. Для оценки качества сырья, используемого в органич. синтезе, при помощи спектров поглощения в ИК-области изучена оптимальная интенсивность компенсирующего света при компенсационном методе. При опытах с ИК-спектрофотометром Бэрда установлено, что при конц-ии компенсационной жидкости или толщине кюветы, допускающих прохождение 30—40% компенсирующего света, может быть достигнуто наиболее эффективное определение самых ничтожных примесей. На основании этих результатов установлен определяемый минимум для примесей 20 типов в сырых материалах; найдено, что описанный метод превосходит другие опубликованные методы.
Т. Леви

V. Для определения изомеров нафталинмоносульфокислоты (I) и изомеров β-нафтолмоносульфокислоты (II) при помощи спектроскопии в ИК-области применен метод гомог. диспергирования образцов в $CHCl_3$ в присутствии стеарата алюминия в качестве диспергирующего в-ва. Результаты показывают, что образцы стандартной смеси двух изомеров I могут быть определены со среднеквадратичной погрешностью 1%, а три изомера II — со среднеквадратичной погрешностью ~ 2%. Проведены сравнительные исследования по определению твердых образцов при помощи описанного метода. Несколько улучшен процесс подготовки образцов для анализа. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 8573.
Б. Шемякин

12020. Флуоресценция хинолина в кислых растворах. Шливич (Die Fluorescenz des Chinolins in sauren Lösungen. Šlijivič S.), Z. analyt. Chem., 1954, **143**, № 2, 113—114 (нем.)

Показано, что хинолин проявляет сильную флуоресценцию в р-рах как органич., так и неорганич. к-т; спектры лежат в области 4250—5650 A. HNO_3 и H_2SO_4 смещают спектры в сторону длинных волн; HCl, HBr и HJ ослабляют флуоресценцию и при высоких конц-иях подавляют ее совсем; HF указанного эффекта не проявляет. Так как хинолин флуоресцирует в кислых р-рах, но не флуоресцирует в щел. р-рах, его можно применять в качестве флуоресцентного индикатора.
Ф. С.

12021. Масс-спектрометр в химическом анализе. Уолдрон (The mass spectrometer in chemical analysis. Waldron J. D.), Research, 1956, 9, 8, 306—316 (англ.)

Обзор. Библ. 40 назв. З. Херодинашвили

12022. Применение масс-спектрометра для анализа органических соединений. Уолдрон (The application of the mass spectrometer to the analysis of organic compounds. Waldron J. D.), Metropol-Vickers Gaz., 1956, **27**, № 444, 220—228 (англ.)

Обзор. 24 назв. З. Херодинашвили

12023. Анализ углеводородных систем по спектрам масс. Зимина К. И., Полякова А. А., Сосина Н. С., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 6, 1264—1270

Изложены результаты использования масс-спектрометра для разработки метода анализа смесей изомерных углеводородов. Масс-спектрометр МС-1 конструктивно усовершенствован: снабжен автоматич. разверткой масс-спектра, электронным потенциометром и системой впуска исследуемого образца в прибор. Приведена принципиальная схема масс-спектрометра и схема системы напуска. Изложен принцип работы прибора и методы расчета состава смесей по масс-спектрам. Сняты спектры индивидуальных углеводородов и их 2- и 4-компонентных смесей. На основании спектров углеводородов были вычислены коэфф. чувствительности и коэфф. относительной ионизуемости, необходимые для расчета состава смесей. Точность приготовления смесей составляла 1,5%. Расчет состава 2-компонентных смесей проводился по коэфф. чувствительности и относительным методом, а расчеты состава 4-компонентных смесей — относительным методом. Воспроизводимость результатов 1%. Средняя относительная ошибка в определении компонентов равна 5,8%.
З. Херодинашвили

12024. Масс-спектрометрический анализ смесей газообразных углеводородов. Зимина К. И., Полякова А. А., Тихомиров М. В., Сосина Н. С., Химия и технол. топлива, 1956, № 10, 37—44

См. пред. реф.

12025. Определение ненасыщенных углеводородов методом низковольтажной масс-спектрометрии. Филд, Хастингс (Determination of unsaturated hydrocarbons by low voltage mass spectrometry. Field F. H., Hastings S. H.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1248—1255 (англ.)

Метод основан на различном потенциале ионизации (ПИ) углеводородов различных классов, напр. ПИ для парафиновых углеводородов меняется от 13,04 *эв* для метана до 10,19 *эв* для $C_{10}H_{22}$, а ПИ для 1-олефиновых углеводородов с прямой цепью — от 10,62 *эв* для этилена до 9,51 *эв* для $C_{10}H_{20}$. Разница в ПИ парафиновых углеводородов и нафтеновых невелика. Анализ выполнялся при напряжении 6,9 *в*, при котором ионизируются только непредельные соединения, содержащиеся в исследуемом образце, представляющем собой смеси различных насыщ. и ненасыщ. углеводородов. Точность определения ~ 4,6%. Метод применен к анализу продуктов каталитич. крекинга нефти, фракций сырой нефти и продуктов гидроформинга, а также полимеров пропилена.
Д. Васкевич

12026. Метод быстрого анализа очень малых проб газа. Льюис, Липпольд (A method for rapid analysis of very small gas samples. Lewis H. E., Lippold O. C. J.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 7, 254—256 (англ.)

Описан прибор для анализа проб газа объемом 0,1—0,001 *мл*. Пузырек анализируемого газа вводят в подкисленную воду, находящуюся в камере, стенками которой являются две параллельные горизонтальные стеклянные пластинки (10×4 *см*) на расстоянии 1 *мм* друг от друга. При пробе газа ~0,01 *мл* пузырек принимает форму диска с закругленными краями, объем которого пропорционален площади поперечного сечения; последнюю измеряют с помощью оптич. проекционного устройства. В камеру вводят соответствующий поглотитель; вода вытесняется, объем пузырька уменьшается вследствие поглощения одного (или нескольких компонентов). Вторично измеряют площадь поперечного сечения диска и вычисляют кол-во поглощенного газа (в %) по разности. Камера находится в водяной бане из полиметилметакрилата. При анализе продуктов дыхательного газообмена CO_2 поглощают 10%-ным р-ром KOH, O_2 — свежеприготовленным р-ром $CrCl_2$; погрешность определения <0,3% (по объему).
Т. Леви

12027. Усовершенствования в области определения газов в металлах методом вакуум-плавления. Атласов А. Г., Завод лаборатория, 1956, 22, № 7, 795—801

Обзор. Библ. 9 назв. В. Сазанова

12028. Экспрессный капельно-десорбционный метод выделения и идентификации короткоживущих радиоэлементов. Троицкий К. В., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 383—388

На фильтровальную бумагу помещают р-р, содер-

жащий смесь различных радиоэлементов; прибавляют в качестве носителя небольшое кол-во растворимой соли элемента, радиоактивный изотоп которого определяется. После впитывания р-ра бумагой ее обрабатывают соответствующим специфич. реагентом; при этом в порах образуется тонкодисперсный осадок (100—200 γ). Для удаления из пор посторонних радиоэлементов бумагу высушивают и опускают в р-р к-ты; при этом происходит десорбция и на поверхности бумаги удерживается только осадок носителя с определяемым радиоэлементом. Метод имеет ряд преимуществ: процесс образования осадков и десорбции требует 10—15 мин.; кол-во носителя 150—200 γ; применение органич. реагентов дает возможность получения осадков без примеси посторонних радиоэлементов; тонкий равномерный слой осадка способствует более точному измерению активности; производительность труда химика увеличивается в 5—10 раз. Метод особенно эффективен при анализе радиоэлементов, период полураспада которых $<$ 1 часа. М. Пасманик

12029. Применение перфокарт для документации в аналитической химии. Накамура （パンチカードの分析化學への應用 ・ 中村重男）, 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 9, 600—604 (япон.)

12030 К. Справочник по аналитической химии. Ред. **Фрезениус, Яндер. Часть 2. Методы качественного анализа. Том 9. Предварительное испытание и разделение катионов и анионов. Предварительное испытание, растворение и разложение; разделение.** Ред. **Евинш, Штегеман, Штрауманис** (Handbuch der analytischen Chemie. Hrsg. Fresenius W., Jander G. T. 2. Qualitative Nachweisverfahren. Bd 9. Verproben und Trennungen d. Kationen und Anionen. Analyse durch Vorproben, Lösen und Aufschliessen, Trennungsgänge. Bearb. Jevins A., Stegemann K., Straumanis M. E. Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer, 1956, XIV, 311 S., ill., 67 DM) (нем.)

12031 К. Основы аналитической химии. Мельцнер (Základy analytickej chémie. Melcner Imrich. Bratislava, SPN, 1956, 203 s., il., 9. 30 Kčs) (словац.).

12032 К. Качественный анализ. Майер (Analytická chémia kvalitativna. Majer Jaroslav. Bratislava, SPN, 1956, 296 s., il., 13 Kčs) (словац.)

12033 К. Введение в качественный химический анализ. Филипович (Uvod u kvalitativnu kemijsku analizu. Filipovič Ivan. Zagreb, «Litografija», 1956, 202 str., il.) (сербо-хорв.)

12034 К. Электрохимические методы количественного анализа неорганических веществ. Потенциометрия, полярография, электролиз. Карбони (Metodi elettrochimici nell'analisi inorganica quantitativa. Potenziomettia, polarografia, elettrodeposizioni. Carboni Paolo. Milano, Ed. Görlich, 1955, 63 p., 500 L.) (итал.)

12035 К. Методы количественного рентгеноспектрального анализа. Вайнштейн Э. Е. М., АН СССР, 1956, 222 стр., илл., 12 р. 20 к.

12036 Д. Анализ смесей неорганических катионов методом осадочной хроматографии на бумаге. Кулаев Ф. Н. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. гос. пед. ин-т, М., 1956

См. также: Спектральный анализ 10910. Хроматография 11401; 3391Бх. Др. вопр. 10767, 11402, 13282.

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

12037. Колориметрический метод определения натрия в навестковонатриевом стекле без взятия навески. Колобова К. К., Герасимова В. А., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 7, 794—795

На очищ. поверхность стандартного и испытуемого образцов стекла в специально сделанные парафиновые лунки помещают по 2 капли H_2F_2 и выдерживают 5 мин. при перемешивании стеклянной парафинированной палочкой. Через 5 мин. в лунки добавляют 2 капли воды и переносят полученные р-ры стеклянным капилляром в Pt-тигли. Поверхность лунок смывают 4—5 раз водой, нанося ее каждый раз по 1 капле, и присоединяют промывные воды к основному р-ру. После этого к р-рам прибавляют по капле H_2SO_4 1 : 3, выпаривают на плитке до прекращения выделения белых паров, прибавляют по 8—10 капель воды и по одной капле H_2SO_4 1 : 3 и кипятят до просветления жидкости. Совершенно прозрачные р-ры переносят в маленькие стаканчики емк. 50 *мл* и вновь выпаривают почти досуха. Остаток растворяют в возможно малом кол-ве воды, приливают 5—6 *мл* C_2H_5OH, 5—6 *мл* р-ра $UO_2(C_2H_3O_2)$ и тщательно перемешивают, оставляют на 1 час и затем осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», промывая декантацией 2—3 раза спиртом, а затем несколько раз смесью эфира со спиртом 2,5 : 1 до исчезновения р-ции на U. Промытые осадки вместе с фильтрами и воронками помещают в сушильный шкаф при 60—70° на 10—15 мин., затем переносят в небольшие стаканчики, растворяют в 2%-ной горячей CH_3COOH, фильтруют через фильтр «белая лента» и собирают в мерные колбы емк. 100 *мл*. Содержимое колб доводят водой до метки, перемешивают, отбирают по 1 *мл* и переносят их в мерные цилиндры емк. 10 *мл*. Прибавляют по 2 капли 80%-ной CH_3COOH и по 2 капли 20%-ного водн. р-ра $K_4Fe(CN)_6$. Спустя 5 мин. появляется красно-бурая окраска, интенсивность которой легко сравнивается. Определению Na не мешают Ba, Ca, Mg и Al. Продолжительность 3,5 часа. Относительная ошибка 0,2—1,5%. В. Сазанова

12038. К вопросу о фотометрическом определении меди с бромистоводородной кислотой. Сообщение II. Нильш, Бёльц (Zur photometrischen Bestimmung des Kupfers mit Bromwassertoffsäure. II. Mitteilung. Nielsch Walter, Böltz Gerhard), Z. analyt. Chem., 1954, 142, № 6, 427—432 (нем.)

Предложено при фотометрич. определении Cu в виде комплексного соединения $CuBr_2$ с HBr употреблять S-и I-фильтры прибора ELKOII, для которых сохраняется линейная зависимость между поглощением и длиной кюветы при постоянной конц-ии Cu и между поглощением и конц-ией при одной и той же кювете (напр. S53E и I 66). Метод применим в широкой области конц-ий Cu (4—40 γ/*мл* Cu). Для устранения помех со стороны Fe (РЖХим. 1955, 23960) не рекомендуется употреблять H_3PO_4, так как даже при необходимом кол-ве H_3PO_4 поглощение комплекса Cu понижается; применение HF практически запрещено, так как она разъедает стеклянные приборы. Cu следует отделять с помощью органич. реактивов или путем цементации (РЖХим, 1956, 58428). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 58429. Ю. Муромский

12039. Фототурбидиметрическое определение меди в алюминиевых сплавах при помощи рубеановодородной кислоты. Тананаев И. В., Левитман Х. Я., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1956, 7(10), 21—26

Фототурбидиметрич. определение Cu в р-ре алюминиевых сплавов, содержащих Fe и Mg, осуществляют титрованием при помощи стандартного р-ра рубеано-

водородной к-ты в уксуснокислой среде. Точность 5—6% (относительных). В. Сазанова

12040. Комплексометрическое определение меди в куоксаме. Шара (Komplexometrické stanovení mědi v kuoxamu. Šára Josef), Papír a celulosa, 1956, **11**, № 6, 118—121 (чеш.; рез. русс., нем., англ.)

Для комплексометрич. определения Cu в куоксаме (р-ре Швейцера) разбавляют 25 *мл* пробы ~300 *мл* воды (при образовании мути прибавляют каплями 1 н. NH_4OH до ее исчезновения) и титруют при помощи 0,02 *M* комплексона III в присутствии мурексида (I) (0,2 *г* I смешивают с NaCl, 1 : 100) до сине-фиолетового окрашивания, или в присутствии пирокатехинового фиолетового (II) (0,2 *г* II смешивают с NaCl, 1 : 100, либо 4—5 капель 0,1%-ного водн. р-ра) до красно-фиолетового окрашивания. С целью одновременного определения аммиака титруют сначала 25 *мл* пробы при помощи 1 н. HCl в присутствии 3 капель метилового оранжевого, а затем разбавляют ~300 *мл* воды, прибавляют 5—15 *мл* 1 н. NH_4OH в случае титрования в присутствии II 5—50 *мл* 1 н. NH_4OH и поступают дальше, как указано выше. Отклонения результатов метода составляют при применении I от +0,018 до —0,032 *г Cu/л*, а при II от +0,020 до —0,034 *г Cu/л*. Продолжительность определения от 10 (I) до 15 (II) мин., а при применении йодометрич. метода ~40 мин., весового метода ~2 час., электролитич. метода 75 мин. (вращающийся электрод) и $5^1/_4$ час. (стационарный электрод). Н. Туркевич

12041. Изучение электролиза при контролируемом потенциале. IX. Электролитическое отделение меди от висмута в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты. Хаякава, Исибаси, Фудзинага (定電位電解法の研究・第 9 報. ЕДТА による銅とビスマスの分離・早川久雄，石橋雅義， 藤永太一郎）， 分析化學， Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 10, 610—616 (япон.; рез. англ.)

При электроосаждении Cu в присутствии этилендиаминтетрауксусной к-ты (I)получают гладкие блестящие осадки Cu с колич. выходом. Измерены потенциалы выделения Cu и Bi на вращающемся Pt-электроде и $E_{1/2}$ на капельном Hg-электроде из р-ров добавкой I при различных значениях pH. Определены оптимальное кол-во I, значение pH, катодный потенциал и анодный деполяризатор, а также допустимое кол-во Bi при отделении Cu от Bi. Хорошие результаты получены в следующих условиях. Пробу р-ра, содержащего Cu и Bi, обрабатывают 2—3-кратным избытком I (из расчета на общее содержание Cu и Bi), к полученному р-ру добавляют 1 *г* NH_4NO_3 и 1,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, разбавляют до 140 *мл* и pH доводят до 3,1; электролиз ведут при 60—70° при катодном потенциале, равном — —0,41 *в* (насыщ. к. э.). Выделение Cu происходит с колич. выходом в присутствии < 1,2 *г* Bi. М. Пасманик

12042. Бензимидазол—реактив на серебро. Датта (Benzimidazole as a reagent for silver. Dutta R. L.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 6, 389—393 (англ.)

Бензимидазол (I) количественно осаждает Ag в аммиачной среде, образуя устойчивый к свету и нагреванию осадок. Состав высушенного при 120° осадка соответствует ф-ле $AgC_7H_5N_2$ (определено 48,3% Ag, теоретич. 47,97%). Для определения Ag50*мл* слабоазотнокислого р-ра $AgNO_3$, содержащего 10—100 *мл* Ag, нейтрализуют 5%-ным NH_4OH до pH 10, нагревают 10 мин. при 60—70°, прибавляют при помешивании избыток 1%-ного водн. р-ра I, после чего продолжают нагревание еще 10 мин. Осадок отфильтровывают через тигель Гуча, промывают 100 *мл* горячей воды и высушивают при 120°. Метод дает хорошие результаты. Для осаждения 100 *мг* Ag достаточно 20 *мл* 1%-ного р-ра I. При определении Ag в присутствии Cu, Ni, Co, Mn, Mg, Hg(2+), Pb, Zn, Cd, Tl и др. для связывания последних прибавляют 2—3-кратный избыток (10*мл*) аммиачного р-ра комплексона III (7,5—11 *г* комплексона III растворяют в 100 *мл* NH_4OH, 1 : 5) и после нагревания до 60—70° осаждают Ag 1%-ным р-ром I. При наличии в р-ре Fe(3+) и Cr р-р комплексона (без NH_4OH) прибавляют к слабокислому анализируемому р-ру и после 10 мин. нагревания добавляют NH_4OH. После этого Ag осаждают Al, Be, Ti, UO_2^{2+}, Th и др., связывают тартратом K-Na(5—10 *г*), который вводят в слабокислый р-р. Ag осаждают после прибавления 10 *мл* NH_4OH, 1 : 5. Ю. Мочалова

12043. Новый метод определения малого количества серебра в присутствии тяжелых металлов. Багбанлы И. Л., Мамедкулиева М. М., Мә'рузәләр, АзербССР Элмләр Акад., Докл. АН АзербССР, 1956, **12**, № 3, 173—176 (рез. азерб.)

Ион Ag^+ осаждают в виде $Ag[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ посредством соли Рейнеке в кислой среде при нагревании. Взвешивание полученного осадка позволяет определить 5 *мг* Ag в 100 *мл* р-ра. При титриметрическом определении Ag^+ осадок разлагают разб. р-ром NaOH при умеренном нагревании, после отделения Ag_2O титруют ион SCN^- йодатом в солянокислом р-ре. Ионы Cu^{2+} и Bi^{3+} маскируют перед осаждением иона Ag^+ добавлением $Na_4P_2O_7$. В. Сазанова

12044. Потенциометрическое и амперометрическое определение серебра с меркаптофенилтиотиадиазолоном и меркаптобензотиазолом. Малинек, Ржегак (The potentiometric and amperometric determination of silver with mercaptophenylthiothiadiazolone and mercaptobenzthiazole. Malínek M., Řehák B.), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 5, 329—333 (англ.)

Осаждают Ag^+ меркаптофенилтиотиадиазолоном $H(C_2N_2S_3 \cdot C_6H_5)$ (I) и меркаптобензотиазолом $H(CNS_2 \cdot C_6H_4)$ (II) в присутствии комплексона III (III). Потенциометрич. титрованию в нейтр. или аммиачной среде в присутствии III не мешают Cu, Cd, Pb, Bi, As, Sb, Sn, Mo, U, Fe, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Zn, Ca, Sr, Ba, Mg и щел. металлы. Амперометрич. титрование выполняют с вращающимся Pt-электродом без наложения внешней э. д. с., применяя в качестве электрода сравнения $Hg—HgJ_2$. К р-ру, содержащему 0,1—10 *мг* Ag, свободному от Cl^-, добавляют III в кол-ве, достаточном для маскировки мешающих ионов и 0,2 н. NaOH до pH 5—8 (индикатор бромкрезоловый пурпурный), разбавляют до 100 *мл*, добавляют 0,5 *мл* 2%-ного р-ра желатины и титруют 0,01—0,1 *M* р-ром I или II. Кривая титрования имеет L-образную форму. Мешают Hg, Au и некоторые металлы группы Pt. Н. Чудинова

12045. Определение драгоценных металлов с помощью ионитов. Даванков А. Б., Лауфер В. М., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 7, 788—789

Небольшие кол-ва Au и Ag (доли *мг* на 1 *л*) из цианидных р-ров выделяют на анионите. Р-р с pH 3,5, содержащий $KAg(CN)_2$ или $HAuCl_4$, пропускают через адсорбционную колонку, заполненную анионообменной смолой НО в хлоридной форме. Для р-ров с конц-ией 0,5—20 *мг/л* Au, поступающих в адсорбционную колонку диам. 7—8 *мм*, при высоте слоя смолы 250—300 *мм*, скорость фильтрования не должна превышать 15 *мл/мин*. Для р-ров, содержащих большой избыток минеральных солей или органич. примесей, скорость фильтрования должна быть уменьшена. Кол-во р-ра, фильтруемого через адсорбент, определяется исходной конц-ией ионов металла; для указанных выше конц-ий Au оно должно составлять 1—15 *л*. В колонку загружают 4—5 *г* смолы (считая на сухую) с величиной зерна 0,5—0,8 *мм*. Перед употреблением анионообменную смолу при работе с р-ром Au обрабатывают избытком 5%-

ного р-ра HCl, а при извлечении анионов Ag — р-ром H_2SO_4. После извлечения Au из р-ра смолу извлекают из колонки, подсушивают и сжигают в тигле, зольный остаток завертывают в свинцовую фольгу и подвергают обычному купелированию. Полученный королек Au взвешивают. Присутствие Ag, Cu или других металлов в Au определяют дополнительной обработкой азотной к-той. Точность метода $\pm 0,5$—1,5% относительных. Аналогичные результаты получены при анализе р-ров солей Ag и других драгоценных металлов.

В. Сазанова

12046. **Определение бериллия. II. Сравнение весовых определений бериллия в виде окиси бериллия. III. Определение бериллия с помощью гексаметилентетрамина. IV. Определение бериллия с помощью аммиака в присутствии буры. V. Определение бериллия с помощью гидроокиси щелочного металла. VI. Определение бериллия с помощью бикарбоната натрия. VII. Определение бериллия с помощью таннина. VIII. Определение бериллия с помощью сульфида аммония. IX. Определение бериллия с помощью сероводорода. X. Определение бериллия с помощью сероводорода в присутствии эфира. XI. Определение бериллия с помощью селенистой кислоты. XII. Определение бериллия в виде сульфата. XIII. Количественное определение с помощью эфира и соляной кислоты.** Акияма (Determination of beryllium. II. Comparison of the gravimetric estimations of beryllium as beryllium oxide. III. Determination of beryllium by hexamethylenetetramine. IV. Determination of beryllium with ammonia in the presence of borax. V. Determination of beryllium with alkali hydroxide. VI. Determination of beryllium with sodium bicarbonate. VII. Determination of beryllium by tannin. VIII. Determination of beryllium by ammonium sulfide. IX. Determination of beryllium with hydrogen sulfide. X. Determination of beryllium by hydrogen sulfide with the ether method. XI. Determination of beryllium by selenious acid. XII. Determination as sulfate. XIII. Quantitative analysis by ether and hydrochloric acid. Akiyma Tomoyuki), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1953, 2, 13—17; 116—117; 354—355; 355—358; 358—359; 460—462; 462—463; 463—464; 1954, 3, 33—34; 35—37; 127—129; 129—131 (япон.)

II. Изучались условия осаждения, промывки и прокаливания $Be(OH)_2$. Рекомендуются следующие методы. Метод 1. К пробе, содержащей $\sim$0,09 *г* BeO, добавляют 3 *г* NH_4Cl и разбавляют до 70 *мл*. Нагревают 10 мин. при 85°, охлаждают до 40°, добавляют 1,5 н. NH_4OH до щел. р-ции по бромтимоловому синему. Осадок промывают декантацией 10%-ным р-ром NH_4NO_3, нейтрализуют NH_4OH, сушат 3 часа при 100° и прокаливают. Метод дает слегка заниженные результаты и в присутствии щел. металлов, Ca, Mg, Zn и Cu осаждение следует повторить. Метод 2. К пробе добавляют 2 н. NaOH для растворения гидроокисей и разбавляют водой до 80 *мл*. Нагревают 40 мин. на паровой бане для осаждения $Be(OH)_2$ и поступают, как описано выше. Избыток NaOH и недостаточная промывка дают завышенные результаты. Хорошие результаты получены с пробами, содержащими $<$ 0,05 *г* BeO в присутствии 0,03 *г* Al_2O_3. Метод 3. Р-р смеси $Be(NO_3)_2$ и $KAl(SO_4)_2$ разбавляют до 70 *мл* и нагревают до 60°. Для осаждения $Be(OH)_2$ добавляют 5%-ный р-р 8-оксихинолина в 2 н. CH_3COOH и поступают, как описано выше. Метод 4. Р-р разбавляют до 70 *мл* и нейтрализуют 1,5 н. NaOH, не добавляя его, однако, в кол-ве, достаточном для осаждения $Be(OH)_2$. При комнатной т-ре и перемешивании добавляют KJ, KJO_3 и несколько *мл* 1 *M* $Na_2S_2O_3$. Затем нагревают 25 мин. на паровой бане, собирают выпавший осадок $Be(OH)_2$ и поступают, как описано выше. Определению мешают Al, Fe и Cu.

III. К 25 *мл* пробы, содержащей $\sim$ 0,04 *г* BeO, добавляют 15 *мл* 1 *M* $(CH_2)_6N_4$ (pH 7,95 при 20°) и 2 *г* NH_4NO_3. Разбавляют до 70—100 *мл* и нагревают 40 мин. на водяной бане. Фильтруют, несколько раз промывают осадок смесью 0,5%-ного р-ра NH_4NO_3 и 0,5%-ного р-ра $(CH_2)_6N_4$, сушат при 107—110° 2,5 часа, прокаливают и взвешивают в виде BeO. В присутствии Al р-р с осадком перед нагреванием на водяной бане оставляют на $^1/_3$ часа при комнатной т-ре для осаждения $Al(OH)_3$. После отделения Al в фильтрате определяют Be.

IV. К 15 *мл* р-ра, содержащего 0,1 *г* BeO, добавляют водн. р-р 5 *г* NH_4OH и 0,85 *г* $Na_2B_4O_7$. Полученный белый осадок растворяют 5 каплями 5 н. HNO_3, добавляют 25 капель 5 н. HCl и разбавляют до 100 *мл*. Нагревают 10 мин. на водяной бане, добавляют 2 капли р-ра метилового красного и 1,5 н. NH_4OH при 40—50° при непрерывном перемешивании до тех пор, пока окраска не перейдет в желтую и снова почувствуется запах NH_3. Нагревают 20 мин. на водяной бане до исчезновения запаха NH_3, затем дают охладиться (жидкость над осадком все еще должна быть желтой). Осадок промывают декантацией, фильтруют, прокаливают и взвешивают. Определению мешает присутствие Ca.

V. Смесь Be и Al можно анализировать по следующему методу: р-р, содержащий по $\sim$ 0,056 *г* Be и Al, разбавляют до 80 *мл*, добавляют 2 н. KOH (или NaOH) и H_2O так, чтобы полученный р-р объемом 120—170 *мл* имел pH $\sim$ 9,4. Для осаждения $Be(OH)_2$ р-р нагревают на кипящей водяной бане, фильтруют, промывают теплым, нейтрализованным 1%-ным р-ром NH_4NO_3, затем сушат, прокаливают и взвешивают. Фильтрат нейтрализуют 3 н. CH_3COOH, упаривают до 50—60 *мл*, добавляют 2,5 *г* $Na_2S_2O_3$ и нагревают 10 мин. Охлаждают 30 мин., отфильтровывают $Al(OH)_3$, промывают, прокаливают и взвешивают. Если проба содержит Fe, его следует предварительно отделить экстрагированием смесью $(C_2H_5)O$-HCl. Ca и Mg должны быть удалены описанным ранее методом (Сообщение I, Japan Analyst, 1952, 1, 133—136).

VI. В связи с тем, что по методу Парсона (Parsons, Barner, J. Amer. Chem. Soc., 1906, 28, 1589) добиться полного отделения Be от Fe и Al с помощью $NaHCO_3$ не удается, предложен следующий метод: к р-ру, содержащему по $\sim$ 50 *мг* BeO, Al_2O_3 и Fe_2O_3, приливают 1,5 н. NH_4OH до нейтр. р-ции по метиловому оранжевому и разбавляют до 180 *мл*. Добавляют 10 *г* $NaHCO_3$ и нагревают 20 мин. при 80° в закрытом сосуде. Удаляют выпавшие $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ и промывают нейтрализованным 1%-ным р-ром NH_4NO_3. Фильтрат нагревают с 4 н. HCl для удаления CO_2 и разбавляют до 100 *мл*. Нейтрализуют 4 н. NaOH, добавляют 35 *мл* 6 н. CH_3COONH_4 и доводят pH р-ра 1,5 н. NH_4OH до 6,8. Добавляют 25 *мл* 3%-ного р-ра 8-оксихинолина в 2 н. CH_3COOH и нагревают 15 мин. при 60°. Добавляют 6 н. CH_3COOH ($^1/_3$ от объема р-ра) и нагревают еще 15 мин. при 90°. Фильтруют, промывают и выпаривают фильтрат досуха. К остатку добавляют H_2SO_4 и HNO_3, выпаривают, растворяют водой и осаждают Be в виде $Be(OH)_2$.

VII. Пробу в 15 *мл* ($\sim$ 0,56% в пересчете на BeO) разбавляют до 250 *мл*, добавляют 20 *г* NH_4NO_3 и нагревают 20 мин. при 85°. Затем добавляют 10 *мл* р-ра таннина (5% в насыщ. CH_3COONH_4) и нагревают еще 5 мин. Добавляют 1,5 н. NH_4OH, отфильтровывают выпавший осадок, промывают горячей водой и сушат 1,5 часа при 120°. Прокаливают, предварительно добавив немного HNO_3, и взвешивают в виде BeO. Al можно отделить осаждением таннином из слабокислых р-ров. Fe^{3+} отделяют осаждением H_2S при

pH 5; Mo, V, Ti также осаждают таннином из слабокислых р-ров в присутствии CH_3COONH_4, NH_4NO_3 и CH_3COOH.

VIII. Для отделения Fe^{3+}, Ni и Co от Be к исследуемому р-ру добавляют несколько капель 2 н. HCl, 25 *мл* 20%-ного р-ра к-ты и 35 *мл* 1,5 н. NH_4OH. 15 мин. пропускают H_2S. К р-ру добавляют 20 *мл* $(NH_4)_2S$ и нагревают 10 мин. при 50°. Выпавшие FeS, CoS, NiS отфильтровывают. H_2S удаляют из фильтрата нагреванием с Br_2. Be осаждают из этого р-ра $(NH_4)_2HPO_4$ или таннином. Для отделения от Be Al, Fe^{3+}, Mn, Ni и Co р-р нагревают и выпаривают досуха, добавляя 30 *мл* 5 н. HNO_3, 3 *г* $KClO_3$ и 5 *мл* 30%-ной H_2O_2. Отфильтровывают MnO_2, фильтрат нейтрализуют 5 н. NaOH и разбавляют до 80 *мл*. Добавляют 25 *мл* 20%-ной винной к-ты и 35 *мл* 1,5 н. NH_4OH и 15 мин. пропускают H_2S. Затем добавляют 20 *мл* р-ра $(NH_4)_2S$ и отфильтровывают выпавшие FeS, CoS и NiS. Удаляют H_2S из фильтрата, как описано выше, и отделяют Al 8-оксихинолином. Be осаждают NH_4OH в виде $Be(OH)_2$.

IX. Для отделения Fe^{3+}, Ni и Co от Be к пробе добавляют 2 н. NaOH в кол-ве, достаточном для растворения пробы. Подкисляют несколькими каплями 2 н. HCl и разбавляют до 80 *мл*. 20 мин. пропускают H_2S, поддерживая pH 5,0 добавлением CH_3COONH_4 (осаждаются FeS, NiS и CoS). Удаляют избыток H_2S добавлением к фильтрату Br_2 и осаждают Be 1,5 н. NH_4OH при 40° после добавления 3 *г* NH_4NO_3. В присутствии Al, Fe^{3+}, Mn, Ni и Co отделяют Mn в виде MnO_2 окислением HNO_3, $KClO_3$ и H_2O_2; Fe, Ni и Co отделяют H_2S, как описано выше, затем осаждают Al 8-оксихинолином. Из полученного р-ра осаждают Be в виде $Be(OH)_2$.

X. Для отделения Be от Fe^{3+} и Al р-р, содержащий 0,056 *г* BeO, разбавляют до 60 *мл* и добавляют 2,5 *г* NH_4NO_3. После нагревания на паровой бане добавляют 1,5 н. NH_4OH при 40°. Образовавшиеся гидроокиси отфильтровывают и растворяют в 20 *мл* 0,6 н. HCl. Выпаривают до вязкого состояния и экстрагируют $FeCl_3$, взбалтывая с смесью 100 *мл* 6 н. HCl и 150 *мл* $(C_2H_5)_2O$. Для удаления эфира водн. слой выпаривают до половины объема. После нейтр-ции с помощью NaOH 20 мин. пропускают H_2S, добавляют 35 *мл* 20%-ной винной к-ты и 40 *мл* 2 н. NH_4OH. Пропускают H_2S еще 15 мин., причем т-ра р-ра сохраняется 50° и он остается слегка щел. Отфильтровав FeS, из фильтрата удаляют H_2S, добавляя 15 *мл* 6 н. HCl и упаривая до 60 *мл*. К р-ру добавляют 25 *мл* 6 н. CH_3COONH_4 и с помощью 1,5 н. NH_4OH pH р-ра доводят до 6,8. Al осаждают 8-оксихинолином, фильтруют, выпаривают фильтрат досуха и обрабатывают H_2SO_4 и HNO_3. Остаток растворяют в 60 *мл* воды с добавлением 3 *г* NH_4NO_3 и нагревают до 40°. $Be(OH)_2$ осаждают из р-ра, добавляя 1,5 н. NH_4OH до появления синей окраски. Индикатор бромтимоловый синий. Отделение Be от Fe^{3+}, Al, Mn, Co и Ni. Р-р выпаривают досуха с добавлением 45 *мл* 5 н. HNO_3, 3 *г* $KClO_3$ и 5 *мл* 30%-ной H_2O_2. Осадок MnO_2 отфильтровывают. Фильтрат нейтрализуют NaOH и разбавляют до 80 *мл*. Пропускают H_2S, как указано выше. Отфильтровывают FeS, CoS и NiS, к фильтрату добавляют 15 *мл* 6 н. HCl и нагревают на паровой бане с Br_2. Р-р нейтрализуют 10%-ным Na_2CO_3, содержащим 3,5 *г* NH_4NO_3. Добавлением 1,5 н. NH_4OH при 40° из р-ра осаждают $Al(OH)_3$, $Be(OH)_2$ и часть $Fe(OH)_3$. Фильтруют, осадок растворяют в 20 *мл* 6 н. HCl и встряхивают со смесью HCl-$(C_2H_5)_2O$ для экстрагирования Fe. Из р-ра осаждают Al в виде 8-оксихинолината, Be в виде $Be(OH)_2$.

XI. Be осаждают с помощью SeO_2 в виде $BeO \cdot 2BeSeO_3 \cdot 6H_2O$, прокаливают и взвешивают в виде BeO. При доведении pH р-ра до 4,2—5,5 с помощью CH_3COOH и CH_3COONH_4 осаждаются следующие металлы: Hg, Cu, Ag, Cd, Al, Mn, Ni, Co, Fe, Zn, Pb, Cr, Bi и Ti. Однако отделение Al и Ni неполно. После добавления NH_4NO_3 к р-ру приливают NH_4OH до слегка щел. р-ции по фенолфталеину, нагревают до кипения и добавляют 5%-ной H_2SeO_3. После 15-минутного кипячения фильтруют, осадок промывают горячей водой, сушат 1 час при 150° и прокаливают. Mg и Ca следует удалить.

XII. Р-р, содержащий 0,06 *г* BeO, разбавляют до 80 *мл* добавляют 3 *г* NH_4NO_3. Be осаждают в виде $Be(OH)_2$, добавляя 1,5 н. NH_4OH, и осадок растворяют в 25 *мл* 3 н. HNO_3. После добавления 30—35 *мл* 80%-ной H_2SO_4 р-р выпаривают 30 мин. при 180°, затем при 280—300° досуха до удаления избытка H_2SO_4. К остатку добавляют немного H_2SO_4 и нагревают 50 мин. при 350°. После охлаждения Be взвешивают в виде $BeSO_4$. В присутствии Fe(3 +) и Al большую часть $FeCl_3$ удаляют эфирным методом Рота, а оставшуюся часть осаждают с помощью H_2S в присутствии винной к-ты; Al удаляют 8-оксихинолином. Если присутствуют Ca и Mg, их удаляют по методу Мозера (нагреванием азотнокислого р-ра в присутствии NH_4NO_3 и CH_3OH осаждают $Fe(OH)_3$, $Be(OH)_2$ и $Al(OH)_3$) и далее продолжают, как описано выше.

XIII. Ввиду неполного отделения $AlCl_3$ от $BeCl_2$ смесью $(C_2H_5)_2O$-HCl по методу Хевенса (Havens, Amer. J. Sci., 1897, 4, 111) был исследован комбинированный метод. 1. С 8-оксихинолином; смесь 0,08 *г* BeO и 0,06 *г* Al_2O_3 разбавляют до 70 *мл*, добавляют 3 *г* NH_4NO_3 и 3 капли бромтимолового синего, нагревают 10 мин. на паровой бане и охлаждают до 40°. Добавляют 1,5 н. NH_4OH до осаждения $Be(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ и растворяют осадок в 20 *мл* конц. HCl. Выпаривают досуха и обрабатывают остаток 25 *мл* конц. HCl и 30 *мл* $(C_2H_5)_2O$. Р-р насыщают HCl (газ) до осаждения $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, фильтруют через тигель Гуча, промывают смесью конц. HCl-$(C_2H_5)_2O$ (1 : 1), насыщают HCl (газ) и фильтрат с промывными водами выпаривают. Остаток растворяют в воде до получения 70 *мл*, добавляют 25 *мл* 6 н. CH_3COONH_4 и 5 капель 0,05%-ного бромкрезолового пурпурного, 1,5 н. NH_4OH до фиолетовой окраски, 18 *мл* 3%-ного 8-оксихинолина в 2 н. CH_3COOH и нагревают 15 мин. до 60°. Добавляют 15 *мл* 6 н. CH_3COONH_4 и нагревают 15 мин. при 90°. Отфильтровывают оксихинолинат Al и промывают 1%-ный NH_4NO_3. Фильтрат и промывные воды выпаривают и остаток обрабатывают конц. HNO_3 и H_2SO_4. Остаток выпаривают и растворяют в 50 *мл* H_2O, осаждают $Be(OH)_2$ 1,5 н. NH_4OH в присутствии NH_4NO_3, прокаливают и взвешивают в виде BeO. 2. С таннином. Фильтрат и промывные воды после отделения $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ выпаривают, остаток растворяют в 60 *мл* H_2O, р-р нейтрализуют NaOH, добавляют 5 капель 12 н. HCl и 15 *мл* 5%-ного таннина в насыщ. р-ре CH_3COONH_4 и разбавляют 250 *мл* горячей H_2O, содержащей 3 *г* NaCl. Кипятят 2 мин. на паровой бане и оставляют на 30 мин. Осадок фильтруют и промывают 5%-ным теплым CH_3COONH_4. Фильтрат и промывные воды выпаривают досуха и обрабатывают конц. HNO_3 до обесцвечивания. Нейтрализуют 6 н. NaOH и осаждают $Be(OH)_2$ с помощью NH_4OH, как указано выше. В присутствии Al, Fe (3+), Ca и Mg первые три отделяют, осаждая в виде $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ и $Be(OH)_2$ с помощью NH_4OH при 40° в присутствии NH_4Cl. Большие кол-ва Al отделяют методом $(C_2H_5)_2O$-HCl; Fe осаждают с помощью H_2S в присутствии тартрата и остаток Al удаляют 8-оксихинолином.

Chem. Abstrs, 1953, **47**, № 12, 5840; № 16, 7936; № 22, 12104; 1954, **48**, № 11, 6311; 6312; № 12, 6904; № 18, 10479. K. Ueno

12047. Определение бериллия. XIV—XVII. Акияма (ベリリウムの分析化學的研究 . 第XIV—XVII報 .

秋山知行）》分析化學》 Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1954, 3, 410—412, 467—470; 1955, 4, № 7, 417—420; 1956, 5, № 4, 212—216 (япон.; рез англ.)

XIV. Обсуждаются различные методы определения Be: осаждение Be в виде основного карбоната с помощью $(NH_4)_2CO_3$ с последующим переводом в $Be(OH)_2$; осаждение Be в виде $Be(OH)_2$ с помощью $C_2H_5NH_2$ или CH_3NH_2; осаждение Be в виде основного карбоната карбонатами $C_2H_5NH_2$ или CH_3NH_2; осаждение Be в виде $BeNH_4PO_4$ с помощью $(NH_4)_2HPO_4$. По первым трем методам осадок прокаливали до BeO и взвешивали. По 1-му методу Be извлекается почти на 100%, по 2-му — на 99,5% по 3-му —99,6%. В 4-м методе, хотя Be взвешивают в виде $Be_2P_2O_7$, применяют не теоретич., а эксперим. фактор пересчета 0,2565. При определении Be по 4-му методу мешают винная к-та и K^+.

XV. Описаны косвенное определение Be с помощью фосфата 8-оксихинолина (I) и отделение и определение Be в присутствии Ti и Al. При косвенном определении с помощью фосфата к 10 *мл* р-ра, содержащего 5,8 *мг* Be в виде BeO, добавляют 20 *мл* 2%-ной HNO_3 и 30 *мл* 2,5%-ного NH_4OH, чтобы р-р стал щел. по метиловому красному. После добавления 10 *мл* 10%-ного $(NH_4)_2HPO_4$ р-р нагревают 2,5 часа на водяной бане. Образовавшийся осадок $BeNH_4PO_4 \cdot 4,5\ H_2O$ отфильтровывают и промывают нейтр. 2%-ным NH_4NO_3, растворяют в 20 *мл* 2%-ной HNO_3, добавляют 5 капель 5 н. HNO_3 и 0,5 *г* NH_4NO_3. Смесь нагревают до 60° и добавляют 10%-ный $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. Осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным KNO_3, растворяют в 60 *мл* 0,1 н. титрованного р-ра NaOH и избыток NaOH обратно оттитровывают 0,1 н. H_2SO_4. Содержание BeO определяют по кол-ву NaOH, пошедшему на растворение осадка. При определении с помощью I к 10 *мл* пробы добавляют 30 *мл* 2%-ной HNO_3 и 20 *мл* 10%-ного $(NH_4)_2HPO_4$. Р-р подщелачивают 2,5%-ным р-ром NH_4OH по метиловому оранжевому. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным NH_4NO_3 и растворяют в HCl-C_2H_5OH (смесь 20 *мл* 12 н. HCl, 40 *мл* C_2H_5OH и 40 *мл* H_2O). К этому р-ру добавляют 16 *мл* 10%-ного $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и 30 *мл* р-ра I (6 *г* I в 10 *мл* HCl и H_2O до 100 *мл*) и нагревают 30 мин. при 70°. Через час фильтруют и осадок промывают, растворяют в в HCl-C_2H_5OH и I оттитровывают бромометрич. методом. SiO_2 мешает. Отделение и определение Ti и Be ведут по методу Мозера. Отделение и определение Al и Be осуществляли с помощью Na_2S, но хороших результатов не получали.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 22, 15611. K. Ueno

XVI. Для определения Be в р-рах его солей, содержащих Fe, Al и Mn, добавлением р-ра $(NH_4)_2S$ осаждают FeS и MnS, затем р-ром $(NH_4)_2CO_3$ осаждают $Al(OH)_3$ и в фильтрате обычным способом осаждают $Be(OH)_2$ для определения Be в виде BeO. При совместном присутствии Be, Fe и Al их осаждают в виде гидроокисей, которые переводят в основные ацетаты добавлением небольшого кол-ва лед. CH_3COOH. Осадок экстрагируют $CHCl_3$, органич. фазу промывают водой, водн. фазу с промывными водами упаривают досуха, остаток $(Be_4O\ (CH_3COOH)_6)$ растворяют в воде, удаляют Fe и определяют Be в виде BeO. Б. Застенкер

XVII. При анализе р-ра Be, содержащего ионы Cu, Fe(3+), Zn, Ni, Mn и Ti, р-р слегка подкисляют смесью CH_3COOH и CH_3COONH_4; примеси металлов отделяют от Be осаждением в виде оксихинолинатов, а осажденный из фильтрата обычным методом $Be(OH)_2$ прокаливают и взвешивают в виде BeO. Агрегат, сходный по составу с бериллом, содержащий 11,54% BeO, сплавляют со смесью KOH, Na_2CO_3 и KNO_3. Плав обрабатывают 80%-ной H_2SO_4, удаляют осадок H_2SeO_3, р-р нейтрализуют NaOH, добавляют ацетатный буферный р-р, пропускают H_2S и удаляют осадки FeS и NiS. Р-р обрабатывают NH_4NO_2 для получения $Al(OH)_3$ и $Be(OH)_2$ и отделения от Ca и Mg, затем р-р обрабатывают смесью HCl с эфиром для удаления $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Остающиеся в фильтрате Al и Fe осаждают в форме оксихинолинатов, фильтрат обрабатывают NH_4OH для осаждения $Be(OH)_2$, который определяют в форме BeO обычным методом; так как получаемый BeO содержит SiO_2, его обрабатывают H_2SO_4 и HF для удаления этой примеси и получают чистый BeO. В. Шемякин

12048. Дифференциальное спектрофотометрическое определение бериллия. **Уайт, Мейер, Маннинг** (Differenital spectrophotometric determination of beryllium. White J. C., Jr, Meyer A. S., Jr, Manning D. L.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 6, 956—959 (англ.)

При взаимодействии между Be и *п*-нитробензол-*азо*-орсином в щел. р-ре образуется красный лак. Порции стандартного р-ра Be (0,1 *мг*/*мл* в 2 н. р-ре H_2SO_4), содержащие 1—1,6 *мг* Be, помещают в стаканы, устанавливают pH р-ров на уровне 5—6 добавлением 2 н. NaOH, добавляют по 10 *мл* буферного р-ра pH 12,7 ± ±0,1 (178 *г* дигидрата цитрата Na, 92 *г* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, 143 *г* NaOH и 600 *мл* воды), 20 *мл* реактива (0,125 *г* *п*-нитробензол-*азо*-орсина добавляют к смеси 300 *мл* воды с 25 *мл* 2 н. NaOH, перемешивают до растворения и разбавляют до 500 *мл*) и разбавляют до 100 *мл*. Через 10 мин. измеряют оптич. плотность при 510 *мμ* (1-*см* кювета), пользуясь в качестве р-ра сравнения р-ром, содержащим 1 *мг* Be. Закон Бера выполняется в указанном интервале конц-ий Be. При соотношении Be : Al (или U)=1:5 погрешность $< 2\%$. Коэфф. вариаций для одного и того же р-ра $< 1\%$. А. Штейнберг

12049. Новый индикатор для титрования кальция комплексоном III. **Паттон, Ридер** (New indicator for titration of calcium with (ethylenedinitrilo) tetraacetate. Patton James, Reeder Wendell), Analyt. Chem., 1956, 28, № 6, 1026—1028 (англ.)

Метод прямого титрования Ca в присутствии Mg комплексоном III (I) основан на образовании I более прочных комплексов с Ca, чем с Mg, и на колич. осаждении Mg в виде $Mg(OH)_2$ при pH 12—14. Новый индикатор 2-окси-1-(2-окси-4-сульфо-1-нафтол-азо)-3-нафтойная к-та (II) при титровании Ca меняет свою окраску от винно-красной до чисто синей. II готовят сочетанием диазотированной 1-амино-2-нафтол-4-сульфоновой к-ты (III) с 2-окси-3-нафтойной к-той. Вследствие светочувствительности III ее синтез выполняют в темноте. Индикатор для титрования Ca готовят тщательным растиранием 0,5 *г* II с 50 *г* Na_2SO_4. В моноэтаноламиновый буферный р-р для повышения четкости перехода окраски II при титровании небольших кол-в солей Ca вводят р-р комплексного соединения Mg с I. Сумму Ca + Mg определяют титрованием р-ром I по эриохрому черному Т. Перед титрованием к анализируемому р-ру добавляют KCN и $NH_2OH \cdot HCl$ и забуферивают его моноэтаноламиновой буферной смесью. Для определения Ca в присутствии Mg аликвотную часть анализируемого р-ра разбавляют до 50 *мл* водой, добавляют для осаждения $Mg(OH)_2$ 4 *мл* 8 н. KOH, выдерживают при помешивании 3—5 мин., вводят по 30 *мл* KCN и $NH_2OH \cdot HCl$, прибавляют II и титруют р-ром I, содержащим 3,9 *г* I в 1 *л*. Большая четкость изменения окраски в эквивалентной точке достигается при освещении колбы с титруемым р-ром светом вольфрамовой лампы. Прямому определению Ca не мешает до 839 γ/*мл* Mg в расчете на карбонат. Ba, Sr, Pb и Zn при высоких pH титруются вместе с Ca. Ba маскируют добавлением иона SO_4^{2-}. Pb маскируют добав-

лением избытка диэтилдитиокарбамата натрия перед введением индикатора. В присутствии KCN и $NH_2OH \cdot HCl$ небольшие кол-ва Zn, Cu, Co, Ni и Mn не мешают определению Ca. В присутствии достаточного кол-ва Mg небольшие кол-ва Fe^{3+} и PO_4^{3-} не мешают определению Ca, что авторы объясняют соосаждением этих ионов с $Mg(OH)_2$. Н. Полянский

12050. **Исследование метода Франке для определения свободного гидрата окиси кальция и свободной окиси кальция. Преслер, Брунауэр, Кантро** (Investigation of the Franke method of determining free calcium hydroxide and free calcium oxide. Pressler E. E., Brunauer Stephen, Kantro D. L.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 896—902 (англ.)

Установлено, что при повторной экстракции смесью ацетоуксусный эфир-изобутиловый спирт (I) (Franke B., Z. anorg. allgem. Chem., 1941, **247**, 180) можно получить правильные результаты при определении $Ca(OH)_2$ в присутствии гидрата силиката кальция (афвиллита ($Ca_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$)), в котором Ca связан достаточно прочно; в присутствии тоберморита, в котором Ca связан менее прочно, часть его извлекается р-рителем Франке. Для определения CaO в портландцементах метод Франке модифицирован: пробу цемента просеивают и измельчают (Amer. Soc. Testing Materials, Standards on Cement, 1954, V, C114—53, Sec. 31, 32); к 70 *мл* смеси р-рителей (смесь этилацетоацетат-I 3 :20) добавляют навеску цемента 1 *г* и нагревают с обратным холодильником 3 часа (к холодильнику присоединяют поглотительную трубку с натронной известью и аскаритом); охлаждают, фильтруют под вакуумом, промывают остаток 50 *мл* I, добавляют к фильтрату 10—12 капель р-ра тимолового синего (0,1%-ный р-р в I) и титруют 0,2 н. р-ром $HClO_4$ (21,8 *мл* 60%-ной $HClO_4$ разбавляют I до 1 *л*) до отчетливо красноватого оттенка. Результаты, полученные методом Франке и методом Лерча и Бога (Lerch W., Bogue R. H., Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit., 1930, **2**, 296), практически совпадают, но метод Франке имеет преимущества вследствие его быстроты и большего удобства титрования. Т. Леви

12051. **Метод определения малых количеств кальция в рассоле. Гольдинов А. Л., Рогинская Б. С.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 7, 801—802

Рассол (100 *мл*) пропускают через колонку с катионитом в Na-форме со скоростью 2,5 *мл/мин*. Промывают колонку 50—60 *мл* воды со скоростью 5 *мл/мин*, фильтрат и промывные воды выбрасывают. Для вымывания Ca пропускают через колонку 30 *мл* HCl (1 : 9) со скоростью 1,5—2 *мл/мин*, промывают 70 *мл* воды со скоростью 5 *мл/мин*. К-ту и промывные воды нейтрализуют по лакмусу едким натром, добавляют 2 *мл* 2 н. р-ра NaOH и титруют 0,01 н. р-ром комплексона III с мурексидом до перехода окраски жидкости из малиновой в фиолетовую. После каждого определения катионит регенерируют, пропуская 50 *мл* HCl (1 : 4), промывая водой до нейтр. р-ции по метиловому оранжевому и пропуская 40 *мл* 5%-ного р-ра NaOH со скоростью 1 *мл/мин*. Р-р, выходящий при этом из колонки, должен иметь щел. р-цию. Катионит промывают водой до нейтр. р-ции. В. Сазанова

12052. **Быстрый метод определения магния и кальция в рассоле хлористого натрия для электролиза. Мацуи, Уэда, Кацумата** (食鹽電解用鹽水中のカルシウム,マグネシウムの迅速定量法 · 松井進作，上田忠雄，勝又茂），工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 588—591 (япон.)

12053. **Определение стронция в морской воде с использованием радиоактивных и стабильных изотопов. Хаммел, Смейлс** (Determination of strontium in sea water by using both radioactive and stable isotopes. Hummel R. W., Smales A. A.), Analyst, 1956, **81**, № 959, 110—113 (англ.)

Для проверки результатов определения Sr в морской воде (Smales A. A., Analyst, 1951, **76**, 348; Odum H. T., Science, 1951, **114**, 211) применен метод, основанный на разбавлении изотопами (Sr^{89}, Sr^{84} и Sr^{88}), и метод радиоактивационного анализа (при помощи Sr^{89} и Sr^{87}). Полученные результаты колебались в интервале от 8,0 ± ±0,1 *мг/л* до 8,1±0,3 *мг/л* Sr. Некоторый разброс результатов объясняется значительным содержанием в морской воде Cl^-. Т. Леви

12054. **Амперометрическое определение кадмия. Костромин А. И., Апаршева М. И.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 5, 544—545

Для прямого амперометрич. титрования (капельный Hg-катод) ионов Cd^{2+} антраниловой к-той необходимо, чтобы в 40 *мл* титруемого р-ра содержалось 10—30 *мг* Cd, pH 5,5—6,5, конц-ия этилового спирта 20—25%. Титрование ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} антранилатом Na успешно протекает при pH 3,0—6,0. Описано последовательное титрование ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} антранилатом Na. При определении Pb^{2+} и Cd^{2+} сначала ион Pb^{2+} оттитровывают р-ром Na_2SO_4, а затем Cd^{2+} — р-ром антранилата Na. В. Сазанова

12055. **Новый способ открытия сульфида ртути. Ганчев Н.,** Докл. Болгар. АН, 1956, **9**, № 2, 19—21 (русс.; рез. нем.)

Способ открытия HgS основан на получении $HgCl_2$ при нагревании HgS со смесью $KClO_3$ и KCl. Сухой HgS помещают в пробирку, прибавляют избыток растертой смеси $KClO_3$ и KCl и нагревают ту часть пробирки, где находится реакционная смесь. Образующийся при этом $HgCl_2$ возгоняется и осаждается в виде белого кольца на холодных частях пробирки. Наличие $HgCl_2$ подтверждают нанесением на белый налет капли р-ра NaOH (желтый осадок HgO) или пропусканием в трубку H_2S (черный осадок HgS). Указанным способом можно открыть 0,00002 *г* HgS. Быстрота и надежность выполнения, а также высокая чувствительность и безвредность применяемых реактивов — преимущества нового способа над другими способами открытия HgS. Р. Моторкина

12056. **Разделение алюминия и циркония методом ионного обмена. Усатенко Ю. И., Гуреева Л. И.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 7, 781—783

Метод основан на том, что Zr поглощается катионитом из более кислых р-ров, чем Al. Наибольшей поглотительной способностью обладает катионит КУ-1 (максимальная кислотность 1,5 н.), за ним следует катионит СБСР (1,25 н.); хуже всех поглощает вофатит P (0,75 н.). Наибольшая разность в кислотности для поглощения Zr и Al наблюдается для сульфоугля, катионита КУ-1 и МОФ-1. Ионы Al^{3+} не поглощаются сульфоуглем из 1 н. и катионитом КУ-1 из 1,5 н. р-ра к-ты. Лучшие результаты получаются при применении сульфоугля. Смесь р-ров Al и Zr пропускают через колонку с катионитом со скоростью 5 *мл/мин*. В фильтрате определяют Al. Из колонки выщелачивают Zr соляной к-той (1 : 4). В. Сазанова

12057. **Спектральное определение алюминия в известково-натриевых стеклах при помощи оптического электрометра. Хегеман, Кайман** (Spektralanalytische Direktbestimmung von Aluminium in Kalk-Natron-Gläsern mit dem Lichtelektrometer. Hegemann Friedrich, Caimann Viktor), Glastechn. Ber., 1956, **29**, № 6, 239—247 (нем.; рез. англ., франц.)

Растертую в порошок пробу смешивают с углем (1 : 4). 400 *мг* смеси прессуют в призматич. электроды

размером 2×3×20 *мм* при давл. 2500 *кг/см²*. Спектр возбуждают в конденсированной искре от генератора Фейсснера при самоиндукции 0,8 *мгн*, емк. 3500 *пф* и искровом промежутке 2 *мм*. Предварительное обыскривание 3 мин. Спектры регистрируют на спектрографе Q 24, снабженном установкой с фотоумножителями для фотоэлектрич. регистрации спектра (РЖХим, 1956, 58339). Точность измерений интенсивности линий характеризуется средней ошибкой ±0,03%. Ширина щели спектрографа 15 μ, ширина выходной щели 20 μ. Al_2O_3 определяют в пределах 0,1—1,0% методом добавок по линиям Al 3092,7, Al 3082,1 и Si 2516,1 A. Лучшим «элементом сравнения» является неразложенный свет, отражающийся от объектива камеры и регистрируемый фотоумножителем, помещенным вместо лампы, служащей для освещения шкалы спектрографа. Градуировочные графики строят в координатах $I_{(ан)}/I_{(ср)}—C$ с учетом фона. К пробе добавляют известное кол-во Al_2O_3. Воспроизводимость анализа соответствует ошибке, равной 1,7%. Ошибка анализа, проводимого не по методу добавок, а по эталонам, равна 0,4—1,0%. Т. Гуревич

12058. Об определении следов алюминия в сталях. Розотт (Note sur le dosage de traces d'aluminium dans les aciers. Rosotte, m-lle), Chim. analyt., 1956, 38, № 7, 250—252 (франц.)

Навеску стружки 1 *г* обрабатывают 40 *мл* 3 н. H_2SO_4 фильтруют, фильтр с осадком сжигают, остаток сплавляют с 1 *г* $KHSO_4$, плав растворяют в воде, объединяют р-р с фильтром и подвергают электролизу с Hg-катодом (удаление основной массы Fe). По окончании электролиза р-р фильтруют, устанавливают его pH на уровне 0,3 (стеклянный электрод), добавляют 2 *мл* 0,5%-ного р-ра купферона (I), через 5 мин. добавляют 40 *мл* смеси бензол-эфир (1 : 1) (смешивают с бидистиллатом и декантируют) для растворения осадка Fe. При интенсивной окраске органич. слоя обработку р-ром I и экстракцию повторяют. Водн. фазу промывают 20 *мл* указанной смеси р-рителей, выпаривают до белых паров (для разложения избытка I). Аликвотную порцию р-ра ⩽5 *мл* (при <0,010% Al добавляют р-р $Al_2(SO_4)_3$ с конц-ией Al 10 γ/*мл*) смешивают с 7 *мл* 20%-ного р-ра CH_3COONH_4, разбавляют до ~ 80 *мл* и устанавливают при помощи H_2SO_4 или NH_4OH pH р-ра на уровне 3,9 (по внешнему индикатору бромфеноловому синему), добавляют 1 *мл* 5%-ного р-ра I, разбавляют до 100 *мл*, выдерживают 45 мин. при 23° и измеряют светопоглощение мутного р-ра при 450 *мμ*. Метод применим для определения ⩾ 02 γ/*мл* Al. Т. Леви

12059. О решении некоторых аналитических проблем в области редких земель при помощи радиоактивационного анализа. Борн Г. И., Вайсс К. Ф., Кобаладзе М. Г., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1956, 7(10), 104—118

Рассмотрена возможность определения некоторых редкоземельных элементов методом радиоактивационного анализа и показано, что простыми вспомогательными средствами можно с достаточной точностью проводить их колич. определение в ряде смесей. Для измерения активности облученных препаратов применялся радий-бериллиевый (500 *мг* Ra) источник нейтронов и установка типа Б с алюминиевой счетной трубкой Б-1. Приведена методика определения Eu в самарии, определение Dy в иттриевых землях, свободных от Gd и содержащих Gd, определение Sm в цериевых землях, свободных от Eu, определение Gd в иттриевых землях, бедных Eu. В. Сазанова

12060. К вопросу о количественном выделении незначительных количеств редкоземельных элементов из продуктов расщепления урана. Хартингер, Холлек (Zur quantitativen Trennung geringer Mengen Seltener Erden aus Uran-Spaltprodukten. Hartinger L., Holleck L.), Angew Chem., 1956, **68**, № 12, 412 (нем.)

Изучена пригодность нитрилтриуксусной к-ты для отделения малых кол-в редкоземельных элементов (РЗЭ) из продуктов расщепления U. При pH 4,14—4,20 достигнуто колич. разделение Y, Sm, Nd и Pr в присутствии носителя (10 *мг*). При pH 5,1 разделения Nd и Pr не наблюдалось. Опыты вели с обменивающим материалом с относительно большим размером частиц (0,25—0,5 *мм*), что обеспечивало высокую скорость вымывания. Т. Леви

12061. К вопросу о потенциометрическом определении лантана, церия, празеодима, неодима и самария. Поляк Л. Я., Шемякин Ф. М., Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1956, **7** (10), 276—288

При изучении р-ций осаждения Ce и La с $K_4Fe(CN)_6$ и $Na_2C_2O_4$ показано, что они являются гидролитич. р-циями осаждения, а поэтому при потенциометрич. титровании можно применять все виды электродов на H^+ (хингидронный, сурьмяный, стеклянный). Показана возможность потенциометрич. определения Ce, La, Nd, Pr, Sm титрованием р-ром NaOH. Выяснено влияние элементов III аналитич. группы и Mg на потенциометрич. титрование Ce. В. Сазанова

12062. Определение церия с помощью перйодата калия. Венугопалан, Джордж (Determination of cerium by potassium periodate. Venugopalan M., George K. J.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 15, 349 (англ.)

Состав осадка, образующегося по р-ции Ce^{4+} и JO_4^-, отвечает ф-ле $Ce(JO_4)_4$. Метод, основанный на осаждении $Ce(JO_4)_4$ и последующем йодометрич. титровании, пригоден для определения малых кол-в Ce. Точность метода аналогична точности метода, в котором осадок перйодата Ce растворяют в конц. HCl и затем титруют р-ром хлористого йода. Д. Кузнецов

12063. О влиянии железа на колориметрическое определение церия. Корабельник Р. К., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 419—422

Для колориметрич. определения Ce^{4+} использован ферроин, дающий при окисляющем действии Ce^{4+} с Fe^{3+} комплекс голубого цвета. В колбу емк. 100 *мл* вливают из бюретки определенный объем р-ра $Ce(SO_4)_2$, прибавляют избыток 0,0025 *M* ферроина (10 капель), р-р разбавляют до 100 *мм* и колориметрируют на фотометре или фотоколориметре, применяя желтый светофильтр. Определению Ce^{4+} мешают все окислители, нормальный потенциал которых выше +1,14*в* (MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$). Fe^{3+}, хотя и имеет потенциал +0,77 *в*, все же искажает результаты определения. Такое искажение, по мнению авторов, обусловлено образованием комплексов Ce^{4+} и Fe^{3+} при соотношении 3 : 1, существование которых подтверждено микрокристаллоскопич. и спектрофотометрич. опытами. Р. Моторкина

12064. Полярографическое и осциллополярографическое определения индия в присутствии кадмия. Трейндл (Polarografické a oscilopolarografické stanovenie india vedľa kadmia. Treindl Ľudovít), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 534—538 (словац.)

В р-рах йодидов Cd образует растворимые комплексные соединения, $E_{1/2}$ которых с возрастанием конц-ии J^- смещается в сторону более отрицательных потенциалов. Так как $E_{1/2}$ In при этом не изменяется, фон с более высокой конц-ией J^- пригоден для определения обоих металлов. При близких конц-иях In и Cd можно пользоваться 0,5 *M* р-ром NaJ, при определении следов In в металлич. Cd используют 3*M* NaJ; в этих условиях можно определить ⩾0,01% In в металлич. Cd. Zn не мешает. Комплексон III образует с In гораздо более

устойчивые комплексы, чем с Cd, вследствие чего этот комплексообразователь пригоден для амперометрич. и осциллографич. титрований In в присутствии избытка Cd. После прибавления р-ра комплексона III при pH 2—3 измеряют снижение волны In (или зубца на кривой dV/dt—V). При осциллографич. измерениях в качестве фона употребляют р-р, 1 *M* по $(NH_4)_2SO_4$. P. Zuman

12065. **Исследование в области спектрофотометрии. XII. Усовершенствование метода определения германия с помощью фенилфлуорона. Ока, Канно** (光電分光光度計による比色法の研究.第 12 報.フエニルフルオロンによるゲルマニウムの定量法に對する一改良・岡好良，菅野卓治)，日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 8, 874—877 (япон.)

Сообщение XI см. РЖХим, 1957, 8500.

12066. **Быстрое определение олова в свинцово-оловянных сплавах. Эми, Хаями** (スズ，鉛合金中のスズの迅速定量法. 江見浩一,速水謙),工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 12, 960—961 (япон.)

12067. **Определение содержания свинца в свинцовых сплавах. Божаи, Сабадош** (Olmos automata-acélók ólom-tartalmának meghatározása. Bozsai Imre, Szabados Károlyné), Kohász. lapok, 1955, **10**, № 9, 423—424 (венг.)

Проверены известные методы определения Pb в сплавах. Наиболее широко применяемый молибдатный метод дает значительное расхождение результатов; полное осаждение $PbMoO_4$ происходит лишь при pH 8. Точность определения Pb зависит от условий осаждений PbS; при pH < 2 PbS не выпадает совсем, $> 2{,}5$ загрязняется железом. Оптимальное значение pH среды 2—2,5. На основе указанной проверки разработан точный метод определения Pb. Перед обработкой сероводородом кислотность р-ра понижают до pH 2,5 с помощью NH_4OH (1 : 3) в присутствии тимолового синего, а после растворения PbS в HNO_3 до pH 8 в присутствии фенолфталеина. Точность определения $\pm 0{,}01\%$. Найдено, что описанное в литературе непосредственное отделение Pb в виде $PbSO_4$ для производственных анализов совершенно непригодно, так как вместе с $PbSO_4$ осаждается большое кол-во $FeSO_4$, отделить которое от $PbSO_4$ растворением в р-ре CH_3COONH_4 не удается. И. Криштофори

12068. **Фотометрическое микроопределение циркония в железе и сталях . Нарита** (鉄鋼中微量ジルコニウムの定量法について．成田貴一)，日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 9, 1026—1030 (япон.)

12069. **Косвенное фотометрическое определение тория. Нодзаки** (トリウムの間接比色分析 法・野崎亨)，日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 9, 996—998 (япон.)

12070. **Изучение условий образования роданида ниобия. Бейкон, Милнер** (A study of the conditions for the formation of niobium thiocyanate. Bacon A., Milner G. W. C.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 2, 129—140 (англ.; рез. нем., франц.)

Подробно изучены условия образования роданида Nb и предложен более удобный метод фотометрич. определения Nb по сравнению с ранее описанным (Freund H., Levitt A. E., Analit. Chem., 1951, **23**, 1813). 1 *г* анализируемой нержавеющей стали растворяют в 75 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 4), охлаждают, разбавляют до 100 *мл* H_2O при охлаждении в проточной воде, прибавляют небольшое кол-во бумажной массы и затем при непрерывном размешивании приливают по каплям 5 *мл* 6%-ного р-ра купферона; оставляют р-р на холоду на 30 мин., отфильтровывают осадок и бумажную массу, промывают 5%-ной H_2SO_4 (содержит 1 *мл* р-ра купферона в 1 *л*) и 5 раз холодной разб. NH_4OH (5 : 95) для удаления W, Mo и т. п.; фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают и прокаливают при 650°; охлаждают, прибавляют 2 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 4) + 5 *мл* 40%-ной HF и выпаривают досуха; остаток сплавляют с 1 *г* $KHSO_4$ при низкой т-ре, охлажденный плав обрабатывают 50 *мл* 0,5 *M* винной к-ты и разбавляют до 500 *мл* H_2O; к 5 *мл* полученного р-ра в колбе емк. 50 *мл* прибавляют 34 *мл* смеси HCl-ацетон (к 58,8 *мл* H_2O в колбе емк. 500 *мл* приливают 147 *мл* HCl уд. в. 1,18 и разбавляют до метки ацетоном), 0,5 *мл* 2 *M* р-ра $SnCl_2$ в конц. HCl и 9 *мл* 6 *M* KSCN (228 *г* в 500 *мл*), разбавляют до метки H_2O, оставляют на 5—10 мин. в термостате (23°), фотометрируют при 385 *mμ* и находят процент Nb по предварительно построенной калибровочной кривой; последнюю строят в пределах 0... 2 *μг/мл* Nb согласно описанному выше, используя стандартный р-р Nb (растворяют 20 *мг* металлич. Nb в HNO_3 с небольшой добавкой HF, выпаривают досуха, остаток сплавляют с 1 *г* $KHSO_4$, плав обрабатывают 50 *мл* 1 *M* винной к-ты и разбавляют до 1 *л* H_2O). Необходимо учитывать поправку на присутствие Ti (линейный график при конц-ии 0... 1 *μг/мл* Ti); мешают Mo, U, W, Fe. Результаты определения суммы Nb + Ta по описанному методу хорошо согласуются с результатами весового определения. А. Зозуля

12071. **Влияние валового состава пород на результаты количественного определения молибдена в гранитоидах. Вайнштейн Э. Е., Павленко Л. И.,** Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 410—418

Установлено, что градуировочные кривые для определения Mo в гранитоидах и диорите параллельны, но закономерно смещены одна относительно другой. С помощью меченых атомов исследованы процессы испарения и возбуждения элементов в источнике и проведено раздельное их изучение. Установлено, что в рассматриваемых породах смещение градуировочного графика для определения Mo по сравнению с его положением для гранита в первом приближении пропорционально содержанию Ca и Mg в породе. Для учета влияния валового состава проб на пластинке, на которой регистрируются спектры Mo в породах, помимо спектров стандартов, изготовленных на основе гранита определенного хим. состава, фиксируется и спектр эталонного образца диоритового состава с известным отношением Ca и Mg к Si. На всех спектрах измеряют почернения аналитич. линий: Mg, Ca и Si и, пользуясь зависимостью между смещением градуировочного графика по сравнению с гранитом и величиной относительного содержания Ca и Mg в породе, уточняют положение градуировочного графика для определения содержания Mo в каждой из пород. В опытах были использованы линии элементов основы Ca — 2997,31 A, Mg — 2776,69 A и Si — 2438,78 A. Применение метода значительно снижает ошибку анализа. М. Пасманик

12072. **Определение молибдена в рудном концентрате. Анкудимова Е. В., Петрашень В. И.,** Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, **31**, 73—77

Метод основан на восстановлении Mo(6+) до Mo(5+) в висмутовом редукторе в солянокислом р-ре с последующим титрованием окислителем. При кислотном разложении концентрата не удалось получить удовлетворительных результатов. Разработаны условия разложения с KOH (но не с NaOH). Берут точную навеску (1 *г*) тонкоизмельченного и прокаленного в течение 2 час. при 300—310° молибденового концентрата. Около 6 *г* KOH помещают на дно железного тигля, всыпают сверху навеску концентрата и снова помещают 6 *г* KOH. Начинают сплавление с очень осторожного «облизывания» стенок тигля небольшим пламенем газовой горелки. При сильном вспучивании тигель на корот-

кое время убирают с огня, пока вспучивание не уменьшится. Сплавление продолжают ~10 мин. и оканчивают, когда плав становится прозрачным, на стенках не видно черной пленки неразложившегося концентрата и при застывании плав имеет коричневый цвет без черного налета. По окончании сплавления тигель убирают с огня, застывающий плав вращательным движением размещают по стенкам тигля и ставят на холодную металлич. плиту. После остывания и растрескивания плава в тигель наливают воду до краев плава; плав очень скоро отстает от стенок. Содержание тигля переносят в мерную колбу емк. 250 *мл* После охлаждения доводят р-р в колбе до метки, перемешивают и по отстаивании осадка берут по $^1/_{10}$ части р-ра. В каждую колбу прибавляют по 10 капель 30%-ной H_2O_2 для удаления восстановителей и кипятят 1 мин. Р-ры охлаждают, в первую колбу прибавляют 1—2 капли фенолфталеина и нейтрализуют HCl. К кол-ву к-ты, затраченному на нейтр-цию щелочи, прибавляют кол-во к-ты, необходимое по расчету для создания кислотности от 1,25 до 1,5 н. (6,5—8,0 *мл*). Это суммарное кол-во к-ты сразу выливают во вторую колбу и быстро перемешивают. Р-р из первой колбы выбрасывают, а р-р из второй колбы употребляют для дальнейшего анализа. В качестве редуктора применяют бюретку с краном на 50 *мл*, заполненную на $^1/_4$ высоты металлич. висмутом с величиной зерен 0,25—0,50 *мм*. При хранении редуктор заполняют 1—1,25 н. HCl. Из редуктора опускают жидкость так, чтобы уровень последней возвышался над поверхностью висмута на 2—3 *мм*. Выливают подготовленный вышеописанным образом р-р в редуктор и пропускают его со скоростью 10—15 *мл/мин*. Затем колбу смывают 1—1,25 н. HCl порциями по 10—15 *мл* и пропускают также через редуктор. Восстановленный р-р и промывные воды собирают в одну колбу, добавляют 12—15 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,84), 3—5 капель фенилантраниловой к-ты и титруют ванадатом аммония до краснофиолетовой окраски р-ра. Точность метода почти не уступает весовому свинцово-молибдатному методу.
В. Сазанова

12073. Изучение новых ароматических аминов в качестве реактивов для определения вольфрама. II. 4, 4'-диамин-3, 3'-диметилтрифенилметан. Лусена-Конде, Сато, **III. Практическое применение новых реактивов.** Сато. Лусена-Конде (Estudio de nuevas aminas aromaticas como reactivos del wolframio. II. 4-4'-diamino-3-3'-dimetiltrifenilmetano. Lucena-Conde F., Zato J. III. Aplicaciones practicas de los nuevos reactivos propuestos. Zato J., Lucena-Conde F. An. Real soc. esp. fis. y quim., 1956, **B 52**, № 5, 353—358; 319—324 (исп.; рез. англ.)

II. В качестве реактива для весового определения W предложен 4,4'-диамин-3,3'-диметилтрифенилметан (I), синтезируемый из 1 моля *о*-толуидина, 1 моля хлоргидрата *о*-толуидина и 1 моля бензальдегида. Полученный продукт растворяют в разб. HCl, осаждают Na_2CO_3, кристаллизуют из сп. или бзл. Реактив готовят растворением 30 *г* основания в 25 *мл* конц. HCl + 250 *мл* воды, р-р фильтруют и разбавляют до 1 *л*. Р-р вольфрамата нейтрализуют 2 н. HCl до перехода окраски метилового оранжевого и осаждают W при помощи I. Оптимальная кислотность р-ра при осаждении соответствует ~1 н. по CH_3COOH; состав полученного осадка отвечает ф-ле: 4 $WO_3 \cdot C_{21}H_{22}N_2 \cdot xH_2O$; ввиду непостоянства состава осадка рекомендуется прокаливать его до WO_3. Термогравиметрич. анализом осадка установлено, что прокаливание следует вести при > 600°. I применим и для объемного определения W: полученный осадок обрабатывают умеренным избытком р-ра NaOH и оттитровывают последний р-ром HCl. Погрешность составляет ~ 0,3%. Mo и V мешают.

III. Изучено влияние различных примесей на определение W при помощи 4,4'-диаминтрифенилметана (II), I, цинхонина (III) и бензидина и установлено, что при употреблении I и II SO_2 и сульфаты щел. металлов не мешают. Сравнением результатов анализа различных минералов установлено, что расхождения между данными, полученными при употреблении I и III, составляют < 0,1%, а расхождения между данными, полученными при употреблении II и III, составляют ~0,2%. Предложено употреблять для весового определения W в минералах и рудах. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 39847.
Т. Леви

12074. Одновременное фотометрическое определение молибдена и вольфрама в силикатных породах. Джефри (The simultaneous photometric determination of molybdenum and tungsten in silicate rocks. Jeffery P. G.), Analyst, 1956, **81**, № 959, 104—109 (англ.)

Сплавляют ~25 *г* NaOH с 1 *г* $NaNO_3$, по охлаждении вносят навеску силикатной породы 5 *г*, вновь нагревают до расплавления и выдерживают в расплавленном состоянии 1 час. Холодный плав выщелачивают горячей водой с добавкой C_2H_5OH, остаток промывают горячим 2%-ным р-ром Na_2CO_3. Фильтрат выпаривают досуха с конц. HCl для осаждения и дегидратации SiO_2. Добавляют 20 *мл* конц. HCl и ~ 200 *мл* воды, осадок SiO_2 промывают водой, прокаливают и обрабатывают HF. Остаток сплавляют с вышеуказанным плавом, выщелачивают водой и р-р присоединяют к фильтрату от SiO_2. Р-р разбавляют до 250 *мл*, добавляют 2 *мл* р-ра α-бензоилоксима в 100 *мл* C_2H_5OH, встряхивают, вводят 10 *мл* $CHCl_3$ и снова встряхивают $1\,^1/_2$ мин.; Mo и W переходят в органич. слой. Водн. слой промывают $CHCl_3$ (3—5 *мл*). Органич. фазу объединяют, отгоняют $CHCl_3$ на бане, добавляют 1 *мл* разб. H_2SO_4 (1:3) и выпаривают (разрушение органич. в-ва) с HNO_3 и $HClO_4$. После охлаждения добавляют 20 *мл* воды, 0,5 *мл* р-ра Fe в разб. H_2SO_4 (1 *г/л*) и 5 *мл* р-ра толуол-3,4-дитиола (I) (1 *г* реактива растворяют в 300 *мл* 1%-ного водн. р-ра NaOH и добавляют 5 *мл* тиогликолевой к-ты; хранят в холодильнике). После выдержки в водяной бане (1 час) добавляют 12 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 1) и 3 *мл* р-ра I. Через 1 час охлаждают, добавляют 10 *мл* петр. эфира (II) и встряхивают (Mo и W переходят в органич. фазу). Отделяют органич. слой и измеряют оптич. плотность при 630 и 680 *мμ* при ширине полосы 0,3 *мμ* (при употреблении фотометра Увиспек Хильгера и Ваттса ширина щели 0,06 *мм*). Метод применим при соотношении Mo : W = 1 : 12—12 : 1. При ином соотношении желательно разделение Mo и W; после разрушения органич. в-в выпариванием до паров SO_3 с HNO_3 и $HClO_4$ добавляют 10 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 1), 7 *мл* воды и 1 *мл* р-ра I. После 1-часовой выдержки при 18—20° добавляют 10 *мл* II и экстрагируют комплекс 3-кратным встряхиванием по $1^1/_2$ мин. Фотометрируют при 630 *мμ*. Водн. фазу (⩽ 40 *мг* WO_3) выпаривают до ~ 0,05 *мл*, нейтрализуют 2 н. NH_4OH, удаляют избыток NH_3 кипячением, добавляют 1 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 3), 20 *мл* воды, 3 *мл* р-ра I нагревают 1 час на бане; охлаждают до 18—20°, добавляют 10 *мл* II, экстрагируют ($3 \times 1^1/_2$ мин.) и фотометрируют при 680 *мμ*. Параллельно ведут контрольный опыт.
Т. Леви

12075. Титриметрическое определение урана. Часть III. Титрование сульфатом четырехвалентного церия с применением дифенилбензидина и N-фенилантраниловой кислоты в качестве внутренних индикаторов. Пандуранга-Рао, Мурти, Гопала-Рао (Volumetric estimation of uranium-Part III, with ceric sulphate. Using diphenyldenzidine and N-phenylanthranilic acid as inside indicators. Panduranga Rao V., Murty B. V. S. R., Go-

pala Rao G.), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 6 401—407 (англ.)

Подробно изучено применение дифениламина, дифенилбензидина, дифениламиносульфокислоты и N-фенилантраниловой к-ты в качестве внутренних индикаторов при титровании U (4+) р-ром $Ce(SO_4)_2$ и найдены оптимальные условия использования названных индикаторов. Сообщение II, РЖХим 1956, 22720.

В. Сазанова

12076. Аналитическое применение фотохимического действия света. III. Новое титриметрическое определение шестивалентного урана с фотохимическим восстановлением молочной кислотой. Гопала-Рао, Пандуранга-Рао, Рама-Рао (Analytical applications of the chemical action of light. III. New volumetric determination of uranium (VI) through photochemical reduction by lactic acid. Gopala Rao G., Panduranga Rao V., Rama Rao M. V.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 2, 97—101 (англ.; рез. нем., франц.)

Аликвотную часть р-ра U(6+), содержащую 0,01—0,2 *ммоля* U, смешивают с избытком молочной к-ты в молярном отношении 1 : 4 (или выше), прибавляют 5,0 *мл* 5н. H_2SO_4 и разбавляют водой до 25 *мл*. Р-р облучают солнечным или искусств. светом (ртутная лампа) в течение 1 часа и титруют восстановленный U(4+) 0,025 н. р-ром $NaVO_3$ в 6 н. H_2SO_4 с 2 каплям 0,1%-ной N-фенилантраниловой к-ты. Фториды, фосфаты и арсенаты определению не мешают. Хлориды, бромиды, вольфраматы и молибдаты мешают. Существенная особенность нового метода состоит в том, что в данных условиях восстановления U(4 +) в U (3+) не происходит. При длине волны >4300 A фотохим. восстановления не наблюдается. Сообщение II, см. РЖХим, 1956, 43459.

Ю. Мочалова

12077. Изучение металлов-восстановителей, применяемых в аналитической химии. Влияние фосфорной кислоты на титриметрическое определение урана. Йосимура (ウランの還元定量におけるリン酸の影響について・分析化學における金属狀還元劑の研究.吉村長藏), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 1, 1—4 (япон.)

12078. Автоматический оксидиметрический микрометод для определения урана. Аллен (Automatic oxidimetric micromethod for uranium. Allen Kenneth A.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1144—1147 (англ.)

Разработан автоматич. микрометод определения 10—100 γ U в восстановленной форме путем титрования 0,1 *M* р-ром $Ce(SO_4)_2$ в 0,5 *M* H_2SO_4. Объем титрованного р-ра регистрируется самописцем потенциометра. Потенциал р-ра $Ce(SO_4)_2$ по отношению к Pt-электродам является устойчивым. Микробюретка (РЖХим, 1956, 75482) приводится в действие мотором и работает синхронно с потенциометром (0—10 *мв*) и таймером. Титрованный р-р подается со скоростью ~1 *μл/мин*; сосуд для титрования (емк. ~1 *мл*) вращается со скоростью 300 об/мин. Один из Pt-электродов помещен внутри сосуда для титрования, второй — впаян в стенки сосуда. Внутреннее сопротивление ячейки 20—50 *ком*. В сосуд для титрования вносят 0,5 *мл* 10^{-4}—10^{-3} *M* р-ра UO_2SO_4, пускают в ход мотор для перемешивания и добавляют 1 каплю р-ра $CrSO_4$ из редуктора Джонса (в последний вводят 0,1 *M* р-р $Cr_2(SO_4)_3$ в 0,1 *M* H_2SO_4); через 10 мин. (окисление U (3+) и Cr (2+) за счет O_2 воздуха) добавляют 1 каплю 0,1 *M* р-ра $Fe_2(SO_4)_3$ в 1 *M* H_2SO_4 и пускают в ход автомат. После регистрации точки превращения Fe^{2+}—Fe^{3+} автомат включают; вертикальное расстояние на диаграмме между точкой начала подачи р-ра $Ce(SO_4)_2$ и серединой перегиба пропорционально содержанию U в пробе. При повторных титрованиях 0,5 μ моля U среднеквадратичная погрешность составила ±1,2%. Метод может быть использован для определения других элементов, допускающих применение оксидиметрич. способов, в частности, Fe и V.

Т. Леви

12079. Изучение экстракции комплексов металлов XXV. Образование комплексов Pu(4+) с ацетилацетоном. Рюдберг (Studies on the extraction of metal complexes. XXV. The complex formation of Pu(IV) with acetylacetone. Rydberg, Jan), Arkiv. kemi, 1956, **9**, № 2, 109—119 (англ.)

В 0,1 *M* р-ре $NaClO_4$ Pu (4+) образует с ацетилацетоном (I) комплексы типа $PuAa_n^{n-4}$, где Aa^-— ион ацетилацетоната. Из данных по распределению Pu (4+) между C_6H_6 и водн. р-ром **I**, изученному методом двух параметров (РЖХим, 1956, 642), методом определения числа координационных связей (Bjerrum J. Diss. Copenhagen, 1941) и методом предельных значений (Leden I. Diss., Lund, 1943), определены константы устойчивости комплексов $PuAa^{3+}$, $PuAa_2^{2+}$, $PuAa_3^+$ и $PuAa_4$. Вычислены также константы распределения $PuAa_4$ между C_6H_6, $CHCl_3$, метилизобутилкетоном и 0,1 *M* р-ром $NaClO_4$, при 25° соответственно равные; $10^{2,5\pm0,2}$, $10^{2,6\pm0,3}$, $10^{1,4\pm0,1}$.

Н. Чудинова

12080. Быстрое определение малых количеств марганца в специальных сталях. Като (特殊鋼の低マンガンの迅速分析について．加藤剛志), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 3, 174 (япон.)

12081. Быстрое определение марганца в ферромарганце. Вакаяма (フエロマンガン中のマンガン迅速定量方法・若松茂雄), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 3, 169—170 (япон.)

12082. Определение летучего железа в метаноле при производстве формальдегида. Градский (Stanovení těkavého železa v methanolu pro výrobu formaldehydu. Hradský Karel), Chem. průmysl., 1956, **6**, № 7, 265—268 (чеш.; рез. русс., англ.)

Для определения летучего железа, находящегося в CH_3OH в виде $Fe(CO)_5$, пропускают 100 *мл* пробы в течение 60 мин. через кварцевую трубку (длина 40 *см*, диам. 22 *мм*), нагретую до 250° с помощью электрич. трубчатой печки (длиной 10 *см*). Одновременно пропускают воздух со скоростью 60—61 *л/час*. В трубке находятся 30 серебряных сеток, содержащих 64 отверстия на 1 *см*² при толщине проволоки 0,3 *мм*. $Fe(CO)_5$ разлагается на первых трех сетках с образованием Fe и его окисей. Для переведения Fe и FeO в Fe_2O_3 сетки после р-ции помещают в аммиачный р-р H_2O_2 (к 10 *мл* пергидроля, разб. 100 *мл* воды, прибавляют 1 *мл* 25%-ного аммиака) на 5 мин. При кол-ве 1 *мг* Fe/*л* наблюдают на первой и второй сетках густой коричневый налет, при кол-ве 0,5 *мг* Fe/*л* ржавый налет, при кол-ве от 0,2 до 0,05 *мг* Fe/*л* сетки окрашены в охровый цвет, а при еще более меньшем кол-ве Fe в более светлые цвета. При соответствующем навыке можно отличить разницу даже в 0,005 *мг* Fe/*л*. В работе приведено точное описание необходимой аппаратуры.

Н. Туркевич

12083. Фотометрическое определение кобальта при помощи роданида щелочного металла и соли три-*н*-бутиламмония. Циглер, Глемзер, Прейслер (Photometrische Bestimmung des Kobalts mit Alkalirhodanid und Tri-*n*-Butylammonium-Salz. Ziegler Max, Glemser O., Preisler E.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 13, 436—437 (нем.; рез. англ., франц.)

К кислому (pH ~ 2) испытуемому р-ру (10—20 *мл*) добавляют 10 *мл* ацетатного буферного р-ра (pH 3,7), 1 *мл* 3%-ного р-ра KF, 3 *мл* 25%-ного р-ра KSCN и

0,5 *мл* р-ра ацетата три-*н*-бутиламмония (к чистому амину добавляют лед. CH_3COOH до pH 3—4) и встряхивают после введения каждой добавки. Вводят 8 *мл* $C_5H_{11}OH$, встряхивают ~15 раз, через 20 мин. отделяют водн. фазу, фильтруют органич. фазу и фотометрируют при 620 *мμ*, употребляя в качестве р-ра сравнения $C_5H_{11}OH$. Для определения Co в присутствии больших кол-в Fe^{3+} ($\leqslant 300$ *мг*) к слабокислому испытуемому р-ру добавляют (по порциям) 10 *мл* буферного р-ра и р-р KF до исчезновения желтой окраски + небольшой избыток. Далее анализ ведут, как описано выше; после добавления $C_5H_{11}OH$ жидкость в делительной воронке смешивают вращательным движением. При >300 *мл* Fe^{3+} употребляют 20%-ный р-р KF. Хорошие результаты получены при соотношении Co : Fe = =1:5000. При анализе азотнокислых р-ров 15—20 *мл* 10%-ного азотнокислого р-ра обрабатывают 4—5 *г* CH_3COONa и далее ведут анализ, как в присутствии $\leqslant 300$ *мг* Fe^{3+}. В присутствии 1—3 *мг* Cu экстракт в $C_5H_{11}OH$ выдерживают ~18 час. и фильтруют через вату; присутствие относительно больших кол-в V не мешает. Для определения Co в присутствии 1000-кол-ва Cu 30—50 *мл* слабокислого испытуемого р-ра смешивают с 10 *мл* буферного р-ра и 8—10 *мл* 20%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$. Добавляют 3 *мл* 25%-ного р-ра KSCN, 1 *мл* р-ра ацетата три-н-бутиламмония, встряхивают с 8 *мл* $C_5H_{11}OH$; Bi^{3+}, Ti^{4+}, MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} маскируют KF. Описанный метод применим для анализа технич. и биологич. материалов. Т. Леви

12084. Метод фотометрического определения кобальта в сталях, основанный на появлении красновато-оранжевой окраски при взаимодействии солей кобальта с β-нитрозо-α-нафтолом. Юнгблут (Méthode de dosage par photométrie du cobalt dans les aciers, basée sur la coloration rouge-orangé des sels de cobalt par le β-nitroso-α-naphtol. Jungblut Félix), Chim. analyt., 1956, **38**, № 2, 49—54 (франц.)

Навеску стали 0,1 *г* обрабатывают 20 *мл* смеси H_2SO_4-HNO_3 (150 *мл* H_2SO_4 уд. в. 1,84 вливают в 700 *мл* воды, охлаждают и добавляют 150 *мл* H_3PO_4 уд. в. 1,70), по ослаблении р-ции добавляют 1 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,40), кипятят 5 мин., охлаждают, разбавляют до 100 *мл*. При анализе карбидов выпаривают до паров SO_3, затем разбавляют до 1000 *мл*. К 20 *мл* полученного р-ра при 25° добавляют при перемешивании 20 *мл* р-ра цитрата аммония (250 *г* гидрата в 1000 *мл* р-ра), затем 40 *мл* NH_4OH (1320 *мл* NH_4OH уд. в. 0,91 разбавляют до 5000 *мл*) и добавляют по каплям при перемешивании 2 *мл* р-ра β-нитрозо-α-нафтола (0,25 *г* препарата растворяют в 200 *мл* 96%-ного C_2H_5OH), разбавляют до 1000 *мл*, выдерживают 10 мин. при 25°, вносят в кювету (20×40 *мм*) и спектрофотометрируют при 585 *мμ*. Описанный метод применим для анализа сталей, содержащих 3—15% Co; при меньшем содержании Co р-р пробы разбавляют до 500 *мл*, при 12—21% Co употребляют 10 *мл* р-ра пробы. Определение продолжается <40 мин. При анализе карбидов можно употреблять сплавление пробы с 5 *г* $KHSO_4$ и затем производить обработку смесью к-т. Метод дает хорошо воспроизводимые результаты; данные весового и фотометрич. методов практически совпадают. Т. Леви

12085. Фотометрический метод определения кобальта в никеле и его сплавах с помощью *о*-нитрозорезорции монометилового эфира. Тории (オルソ・ニトロソレゾルシンモノメチルエーテルによるニッケル地金およびニッケル合金中のコバルトの定量法・鳥居鉄也), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 6, 680—684 (япон.)

Fe^{3+} маскируют цитратом NH_4, а Cu — тиомочевиной. Другие металлы с реагентом не образуют окрашенных комплексов или не экстрагируются CCl_4. Р-р комплекса Co в CCl_4 фотометрируют при 400 *мμ* (РЖХим, 1956, 78467).

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 16, 11162. K. Yamasaki

12086. Полярографическое определение кобальта в стали. Вейндале, Вербек (Over de polarografische bepaling van Co in staal. Wyndaele R., Verbeek F.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 7—8, 753—767 (флам.; рез. англ.)

Для определения Co в стали применено два полярографич. метода. 1-й метод основан на восстановлении Co^{3+} до Co^{2+} после окисления Co^{2+} с помощью PbO_2 в присутствии этилендиаминтетрауксусной к-ты. Мешающие элементы осаждают пиридином. 2-й метод основан на восстановлении Co^{2+} до Co после отделения Co^{2+} от мешающих элементов экстрагированием $Co(SCN)_4^{2-}$ смесью гексилового спирта и эфира с последующим реэкстрагированием из спиртовой фазы NH_4OH и разрушением роданида кипячением с конц. HNO_3; Fe и Cr отделяют заранее. Оба метода дают удовлетворительные результаты. Р. Моторкина

12087. Электролиз при контролируемом потенциале. VII. Электролитическое определение никеля в присутствии цинка. Исибаси, Фудзинага, Тацуми, Хиросэ (定電位電解法の研究・第7報.亜鉛共存時のニッケルの電解重量分析・石橋雅義,藤永太一郎,辰巳隆,廣瀬清), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst., 1955, **4**, № 6, 365—367 (япон.; рез. англ.)

Указаны условия определения Ni в аммиачных р-рах осаждением его на покрытом Cu или Ni Pt-электроде при автоматически контролируемом потенциале. Ni количественно выделяется при содержании Zn < 150 *мг* в 300 *мл* р-ра, 1 *М* по NH_4OH, 0,1 *М* по $(NH)_2SO_4$ и 0,1 *М* по Na_2SO_3, при 80—90° и потенциале —0,95 *в* относительно насыщ. к. э. (сетчатый Cu- или Ni-катод). Полярографически изучено влияние конц-ии NH_4OH и солей NH_4^+, т-ры, катодного потенциала и материала электродов. Сообщение VI, см. РЖХим, 1957, 12007. А. Зозуля

12088. Полярографическое определение ионов никеля и кобальта в абсолютном этиловом спирте. Турьян Я. И., Тепер Г. Э., Редченко Л. Ф., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1956, **7(10)**, 162—169

В 0,1 *М* р-ре NH_4NO_3 в абс. C_2H_5OH не удалось наблюдать нормальных полярографич. волн. для Ni и Co. В 0,5 *М* р-ре $CaCl_2$ для Ni получены растянутые волны, не пригодные для колич. измерений. Волна Co более четкая. Отмечена прямая пропорциональность между диффузионным током и конц-ией Co. В 1 *М* р-ре NH_4SCN Co в отличие от Ni не дает полярографич. волны. Волна Ni очень четкая. Отмечена прямая пропорциональность между диффузионным током и конц-ией Ni. Процесс электровосстановления роданидного комплекса Ni необратим. На пиридиновом фоне волны Ni и Co очень четкие. В обоих случаях имеется прямая пропорциональность между диффузионным током и конц-иями металлов. Процессы электровосстановления пиридиновых комплексов Ni и Co обратимы. Потенциал полуволны Co на 0,22 *в* меньше потенциала полуволны Ni, что позволяет наблюдать раздельные волны. Добавление пиридина к р-ру $CaCl_2$ в C_2H_5OH приводит к превращению хлористых комплексов Ni и Co в пиридиновые комплексы. Во всех исследованных р-рах, за исключением 0,1 *М* NH_4NO_3, на полярограммах Ni и Co отсутствовали максимумы, хотя и не добавлялись в-ва, устраняющие максимумы. В. Сазанова

12089. Весовое полумикроопределение палладия с помощью виолуровой кислоты. Циглер, Глемзер (Die gravimetrische Halbmikro-Bestimmung des Palladiums mit Violursaure. Ziegler Max, Glem-

s e r O s k a r), Mikrochim. acta, 1956, № 10, 1515—1517 (нем.; рез. англ., франц.)

Pd количественно осаждается виолуровой к-той в виде соединения постоянного состава $(C_4H_2N_3O_4)_2Pd$. 20 *мл* анализируемого солянокислого р-ра (pH 1—5), содержащего 5—25 *мг* Pd, нагревают до 50°, и прибавляют при перемешивании 10—40 *мл* 0,25%-ного водн. р-ра виолуровой к-ты, через час осадок отфильтровывают из охлажд. р-ра через высушенный при 110° фильтрующий тигель, промывают три раза небольшим кол-вом воды, осадок высушивают 1 час при 110° и взвешивают. Фактор пересчета на Pd 0,2547. Не мешают Pt (4+), Co, Ni, Fe (3+), Cu, Mn, Zn, щел.-зем. и щел. металлы. Если присутствует Pb, то Pd осаждают при несколько видоизмененных условиях. При определении 12 *мг* Pd получаются удовлетворительные результаты в присутствии еще 50-кратных кол-в Pb.

В. Сазанова

12090. Изучение метода определения палладия титрованием йодидом калия. Р о д а, А т к и н с о н (Study of the iodide titration for determination of palladium. R h o d a R i c h a r d N., A t k i n s o n R a l p h H.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 1, 535—537 (англ.)

Подробно изучен метод определения палладия, основанный на титровании $PdCl_2$ с помощью KJ с использованием осадка PdJ_2 в качестве индикатора (РЖХим, 1955, 11897). Предложена следующая методика. 10 *мл* H_2PdCl_4, 5 *мл* конц. HCl и 15 *мл* 20%-ного р-ра $FeSO_4$ смешивают в конич. колбе емк. 250 *мл* и титруют 0,01 н. р-ром KJ. Вблизи точки эквивалентности колбу закрывают и энергично встряхивают в течение 1 мин., после чего 5 *мл* р-ра переносят в центрифужную пробирку и центрифугируют при 8500 об/мин в течение 15 сек. К прозрачному р-ру добавляют одну каплю р-ра KJ и интенсивность образующегося «облака» наблюдают в проходящем свете. Содержимое пробирки снова выливают в колбу и продолжают титрование до тех пор, пока при добавлении одной капли реактива возникает заметное «облако» в течение 1 мин. Для удаления остатков царской водки, применяемой для растворения пробы, используют $FeSO_4$, так как другие обычные реактивы или снижают титр р-ров KJ ($NaAsO_2$, $NH_2OH \cdot HCl$) или растворяют осадок PdJ_2 ($SnCl_2$). Конц-ия $FeSO_4$ в смеси для титрования не должна превышать 100 *г/л*; Bi, Co, Cu, Cr, Ir, Fe, Mn, Mo, Ni, Pt, Rh, Ru, Sn, W не мешают определению Pd при их содержании в пробе до 5%. Au также не мешает определению, если титрование проводить в присутствии HCl (70 *г/л*). Ag мешает определению, но может быть легко удалено в виде AgCl при растворении пробы в царской водке. Метод «облака» можно применять в качестве пробного испытания в маркировочных анализах металлов для ювелирных работ. Точность метода ±0,25%.

В. Шленская

12091. Прямое микрогетерометрическое определение палладия при помощи α-нитрозо-β-нафтола в присутствии больших количеств посторонних металлов. Изучение реакции и рабочих условий. Б о б т е л ь с к и й, М а й е р (A direct microheterometric determination of palladium with α-nitroso-β-naphthol in excesses of foreign metals. A study of the reaction and the working conditions. B o b t e l s k y M., M a y e r B.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 2, 164—172 (англ., рез. нем., франц.)

0,2—0,5 *мг* Pd в 20 *мл* кислого р-ра определяют гетерометрически при помощи α-нитрозо-β-нафтола. Не мешают Ca, Ba, Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Al, Cr, Fe, Pd, Cd и Hg. Ошибка, как правило, <2%. Точка эквивалентности наступает при молярном отношении Pd : α-нитрозо-β-нафтол-1 : 3.

В. Сазанова

12092. Определение малых количеств водорода в инертных газах. С и л в е р м а н, Б р а д ш о у (Determination of small quantities of hydrogen in the inert gases. S i l v e r m a n L o u i s, B r a d s h a w W a n d a), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 1, 31—42 (англ.; рез. нем., франц.)

Метод основан на действии H_2 на смешанный реактив голубого цвета, содержащий $PdCl_2$ и метиленовую синюю. $PdCl_2$ восстанавливается до Pd, последний катализирует переход метиленовой синей в бесцветное лейкосоединение. Содержание H_2 определяется по ослаблению окраски р-ра, через который пропускают 5—20 *л* исследуемого газа (N_2, He или Ar), свободного от кислорода. Рассматриваемым методом открывается 0,1—10 ч. в 1 *мл* с ошибкой ±0,1—0,2 ч. на 1 *мл*. Приведены фотография и схемы применяемой аппаратуры.

Д. Васкевич

12093. Определение дейтерия масс-спектрометрическим методом. М а к - Д о н а л д, Р и д (The determination of deuterium by the mass-spectrometric method. M a c D o n a l d A., R e e d R. I.), Analyst, 1956, **81**, № 964, 401—403 (англ.)

Определено содержание дейтерия в некоторых органич. к-тах масс-спектрометрич. методом путем нахождения отношения дейтерия к водороду. Полученные данные сравнены с данными, полученными методом неоднородной трубки (расхождение ~5%). Избыточное отношение массы 2 к массе 3 было определено по различным давлениям газов. В большинстве испытанных образцов кривая избыточного отношения массы 3 к массе 2 по форме представляла гиперболу. Постоянная равновесия $H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$ ($\kappa = 3{,}62$) заимствована у Урея и Риттенберга (Urey H. C., Rittenberg D. J. Chem. Phys. 1933, 1, 140). В качестве окислителя применен $K_2Cr_2O_7$, предварительно высушенный над P_2O_5.

В. Херодинашвили

12094. Ускорение реакции между перекисью водорода и йодистоводородной кислотой вольфрамат-ионами. Ш у к л а, Р а м а н д ж а н е ю л у (Catalysis of hydrogen peroxide-hydriodic acid reaction by tungstate ions. S h u k l a B. K., R a m a n j a n e y u l u J. V. S.), Z. analyt. Chem., 1956, **151**, № 11, 28—30; J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C)15**, № 1, B46—B47 (англ.)

Для ускорения р-ции между H_2O_2 и HJ, применяемой для йодометрич. определения H_2O_2, добавляют 3 капли 20%-ного р-ра Na_2WO_4. Присутствие стабилизаторов (салициловой к-ты, H_3BO_3 и глицерина) не влияет на результаты определений. Na_2WO_4, Fe^{2+} и Fe^{3+} также оказывают заметное каталитич. влияние на эту р-цию.

В. Сазанова

12095. Определение следов бора при помощи двух новых фотометрических реактивов. Г р о б, Й о (Determination of trace quantities of boron with two new colorimetric reagents. G r o b R o b e r t L., Y o e J o h n H.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 3, 253—262 (англ.; рез. франц., нем.)

Описаны две новые высокочувствительные цветные р-ции на B с 5-бензамидо-1,1′-бис (антрахинон)-амином и 5-*п*-толуидин-1,1′-бис(антрахинон)-амином в концентрированной H_2SO_4. Образование комплексов B с этими реактивами зависит от продолжительности нагревания, т-ры, конц-ии H_2SO_4 и присутствия различных ионов. Р-ры обоих комплексов подчиняются закону Бера в пределах от 0 до 0,5 γ B при 635 *mμ* в случае первого реактива и от 0 до 0,4 γ B при 720 *mμ* для второго реактива. Предельное разбавление соответственно 1 : 300 000 000 и 1 : 200 000 000. Описан метод минерализации листьев фруктовых деревьев и люцерны, основанный на разложении органич. в-в при помощи H_2SO_4 и H_2O_2 в дистилляционной колбе. В затем от-

гоняют в форме триметилового эфира. Ошибка 0,58%.
В. Сазанова

12096. **Определение содержания углерода в стали по твердости закаленной пробы. Пятигорский М. Г.,** Завод. лаборатория, 1956, 22, № 7, 778—781

Разработан простой метод определения 0,1—0,52% С по ходу плавки углеродистой и легированной конструкционной стали; длительность определения 1,5—2 мин., точность приближается к точности экспресс-анализа.
В. Сазанова

12097. **Определение углекислоты карбонатов в сапропелях способом титрования. Соколов Д. Ф., Каден С. Б.,** Тр. Лабор. сапропел. отложений. Ин-т леса АН СССР, 1956, вып. 6, 65—68

Разработан метод определения CO_2 в сапропелях, основанный на учете кол-ва HCl, расходуемой на разложение карбонатов. Навеску 0,2—1,5 *г* мелкорастертого и пропущенного через сито (0,5 *мм*) исследуемого сапропеля помещают в мерную колбу емк. 100 *мл*, прибавляют 25 *мл* 0,5 н. HCl, перемешивают до полного разложения карбонатов, р-р разбавляют водой до метки, снова перемешивают и фильтруют через сухой фильтр средней плотности. Первые порции фильтрата отбрасывают, затем отбирают по 25 *мл* пробы, прибавляют по 3—4 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н. р-ром NaOH. Содержание CO_2 (x) в абсолютно сухом сапропеле вычисляют по ф-ле: $x = (31{,}25 - mк)\, 42{,}2 \cdot 100 \cdot 100/a\, (100 - w) \cdot 1000$, где 31,25 — кол-во *мл* 0,1 н. HCl, соответствующее $^1/_4$ объема HCl, взятого для нейтр-ции карбонатов; m — кол-во *мл* 0,1 н. NaOH, пошедшее на титрование 25 *мл* исследуемого р-ра; $к$ — поправочный коэфф. 0,1 н. NaOH; a — навеска воздушно-сухого сапропеля (*г*); w — влажность сапропеля (%); 4 — переводный показатель (из 100 *мл* для титрования взято 25 *мл* р-ра), 2,2 — кол-во CO_2 (*мг*), соответствующее 1 *мл* 0,1 н. HCl. Сравнительное определение CO_2 в сапропелях различного происхождения разными методами показало, что описанный метод вполне можно рекомендовать для определения CO_2 в донных отложениях.
Р. Моторкина

12098. **Новые реактивы для обнаружения фосгена. Хаяси, Окадзаки, Синохара** (ホスゲン検知試験紙に關する研究・林茂助， 岡崎光雄，篠原奎一)，有機合成化學協會誌， Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1954, **12,** № 7, 273—280 (япон.)

Обзор. Библ. 23 назв.
Ф. С.

12099. **К колориметрическому определению кремния в железе и стали. Нарита** (鉄鋼中ケイ素の比色定量法について・ 成田貴)， 日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77,** № 2, 270—274 (япон.)

12100. **Открытие нитратов с фенарсазиновой кислотой. Пич** (Nitratnachweis mit Phenarsazinsäure. Pietsch R.), Mikrochim. acta, 1956, № 10, 1490—1494 (нем.; рез. англ., франц.)

Р-ция основана на нитровании фенарсазиновой к-ты и образовании окрашенной в красно-фиолетовый цвет хиноидной формы Na-соли нитрофенарсазиновой к-ты. К ~1 *мл* исследуемого р-ра прибавляют 1 *мл* водн. щел. 0,3%-ного р-ра фенарсазиновой к-ты, хорошо встряхивают и нагревают на голом огне для начала р-ции. Быстро охлаждают в проточной воде и прибавляют 30%-ный р-р NaOH до появления окрашенной хиноидной соли. Открываемый минимум 30 γNO_3^- в ~15 *мл*. При прибавлении твердой едкой щелочи к 3 *мл* реакционной смеси открываемый минимум 3γ. Большие кол-ва нитратов дают желтое окрашивание после нагревания нитруемой смеси, что еще не доказывает наличия нитратов. Р-ции не мешают ионы Cl^-, Br^-, J^-, F^-, SO_4^{2-}, CH_3COO^-, JO_3^-, ClO_4^-, $C_4H_4O_6^{2-}$, BO_3^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-}, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, AsO_3^{3-}, AsO_2^{3-}, SO_3^{2-}. 3 *мг* нитрата открываются безупречно в присутствии равного кол-ва ClO_3^-, вдвое большего кол-ва CNS^-, CrO_4^{2-}, VO_4^{3-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$ и примерно 10-кратного кол-ва H_2O_2, не более чем равного кол-ва BrO_3^-, сульфид-ион должен совершенно отсутствовать. Нитрит-ион дает такую же р-цию, но меньшей чувствительности (~500 γ). Катионы как NH_4^+, K^+, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, UO_2^{2+}, Ag^+, редкие земли и др. не мешают, если дать отстояться осадку, случайно появляющемуся в шел. среде, или прибавить большой избыток NaOH. Fe (2+) мешает определению. Окислители разрушают фенарсазиновую к-ту с образованием коричневых промежуточных продуктов. Тиосульфат и роданид восстанавливают нитрат-ион, разрушаясь с выделением S.
Д. Васкевич

12101. **Чувствительная реакция на анион азотистой кислоты. Баталин А. Х.,** Вестн. Чкаловск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1956, вып. 6, 23—27

К исследуемой смеси прибавляют 1—2 капли 1%-ного р-ра риванола и 0,5—1 *мл* 1 н. HCl, H_2SO_4 или $H_2C_2O_4$. Появление красного окрашивания свидетельствует о наличии аниона NO_2^-. Не мешают NO_3^-, PO_4^{3-}, $C_2H_3O_2^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, Br^-, F^-, Cl^-, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, $Fe(CN)_6^{3-}$, H_3BO_3, тартраты, Fe, Cu, Mn, Ni, Co, Cd, Zn, Cr, Al, Sn, Sb, Bi, Pb, Hg, Ag и др. Интенсивность окраски находится в прямой пропорциональной зависимости от конц-ии NO_2^- в р-ре. При колич. определении NO_2^- получены такие же результаты, как методом Грисса — Илосвая. Ион NO_3^- можно открывать после восстановления в кислом р-ре.
В. Сазанова

12102. **Открытие гидроксиламина с помощью солей молибденовой кислоты. Баталин А. Х.,** Вестн. Чкаловск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1956, вып. 6, 21—22

При добавлении к 0,01 *M* р-ру $(NH_4)_2MoO_4$ 0,1 или 0,01 *M* р-ра сернокислого или солянокислого гидроксиламина образуется комплекс желтого цвета. При нагревании окраска усиливается и при кипячении становится оранжево-красной. Окраска сохраняется длительное время без изменений (начинает исчезать через 5 час.). Р-р мутнеет, а затем выпадает красно-оранжевый осадок, который при нагревании до кипения растворяется. Интенсивность окраски зависит от конц-ии реагирующих в-в: при малых конц-иях получается слабая окраска, а избыток NH_2OH совсем заглушает ее и образует синий р-р, содержащий низшие соединения Mo. Ионы Bi, Zn, Cd, Mn, Co, Ni, As, Al, Cu, Cr, Hg (2+), W, Pb, щел. и щел.-зем. металлов не мешают открытию Mo и, следовательно, гидроксиламина в кол-вах, не превышающих 50—80 ч. на 1 ч. Mo. Мешают ионы Ag, Hg (1+), Fe (2+), V, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, а также другие окислители и восстановители. Открытию NH_2OH не мешают SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, NH_4^+. Чувствительность открытия NH_2OH в присутствии 1 *мл* 0,01 *M* р-ра $(NH_4)_2MoO_4$ равна 6,6 *мг* в 1 *мл*.
В. Сазанова

12103. **Изучение некоторых фосфатов с точки зрения аналитической химии. II. Влияние ионов металлов на кривую нейтрализации триполифосфорной кислоты (1). Синагава, Кобаяси** (Studies on several phosphates from the view-point of analytical chemistry. II. Effects of metal ions on the neutralization curve

of triphosphoric acid. (1). Shinagawa, Mutsuaki, Kobayashi Masamitsu), J. Sci. Hiroshima Univ., 1955, **A19**, № 1, 203—210 (англ.)

Изучена комплексообразующая способность триполифосфорной к-ты (I) по отношению к различным ионам металлов; при опытах использован описанный ранее способ исследования (Van Wazer J. R., Campanella D. A., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 655). Р-р (2 *мл*) 0,05 *M* $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ пропускали через анионит (амберлит IR-120 или IR-112); вытекающий р-р разбавляли до 100 *мл*, добавляли различные кол-ва стандартных р-ров различных солей и титровали электрометрич. способом со стеклянным электродом. Кривые титрования I, полученные при употреблении обоих указанных ионитов, совпадают; константы диссоциации I соответствуют $pK_5 = 8{,}9$ и $pK_4 = 6.5$. Форма кривых потенциометрич. титрования I р-ром гидрата окиси тетраметиламмония в большой степени зависит от присутствующих нейтр. солей; так, для Fe, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Mg, Ca, Sr, Ba, K, Na ΔpH соответственно 4,37; 2,80; 2,20; 2,15; 1,98; 1,95; 1,90; 1,35; 1,10; 1,10; 0,98; 0,01; 0,01. Сделан вывод, что порядок уменьшения устойчивости комплексов I с ионами металлов является следующим: Fe > Pb > Zn > Cu > Ni, Co, Cd > Mg > Ca, Sr > Ba > > K, Na. Если рассматривать I как слабую двуосновную к-ту H_2A, то основное равновесие при нейтр-ции выражается ур-нием $HP_3O_{10}^{4-} + M^{2+} \rightleftarrows MP_3O_{10}^{3-} + H^+$, если K_p — константа равновесия указанного ур-ния, а K_s — константа устойчивости $MP_3O_{10}^{3-}$, то $K_p = K_5K_s$ и ΔpH является мерой устойчивости комплексов. Соотношение между ΔpH и K_s выражается ур-нием $\Delta pH = pH_0 - pH_m = {}^1/_2 \lg \{1 + K_s(M^{2+})\}$, где $(H^+)_0 = \sqrt{K_4K_5}$, а $(H^+)_m = \sqrt{K_4K_5} \cdot \sqrt{1 + K_s(M^{2+})}$; в отсутствие добавляемого металла $(H^+)_0 = \sqrt{K_4K_5}$. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 8518 Т. Леви

12104. **Идентификация и оценка содержания инозитфосфатов в почве. Андерсон** (The identification and estimation of soil inositol phosphates. Anderson G.), J. Sci. Food and Agric., 1956, **7**, № 6, 437—444 (англ.)

Описана техника идентификации инозитфосфатов распределительной хроматографией на бумаге. Разделение проводится на специально обработанной бумаге ватман № 1. При пользовании смесью, состоящей из 70 объемн. ч. CH_3OH и 30 объемн. ч. водн. р-ра аммиака, получены следующие значения R_f: инозитгексафосфат 0,06, инозиттетра- и трифосфат 0,17, инозитдифосфат 0,32, инозитмонофосфат 0,48. Если применяют кислый р-ритель (напр., 50 об. ацетона + 50 об. 30%-ной уксусной к-ты), то перечисленные соединения движутся вместе, $R_f = 0{,}44$. Для определения инозитфосфатов в почве производят их экстрагирование NaOH и после отделения органич. и неорганич. примесей осаждают бариевой солью, превращают в свободные к-ты или их Na-соли и разделяют хроматографически. В исследованных почвах инозитгексафосфат составляет ~ $^1/_3$ органич. фосфатов почвы, тетра- и трифосфаты присутствуют в очень малых кол-вах, ди- и монофосфаты не были обнаружены. Д. Васкевич

12105. **Титриметрическое определение мышьяка в рудах. Маричова, Повондра** (Titračni stanovenì arsenu v rudách. Maričova D., Povondra P.), Rudy, 1956, **4**, № 7, 217—218 (чеш.; рез. русс., нем.)

Определение As в рудах основано на экстрагировании As из солянокислого р-ра с помощью CCl_4 с последующим титрованием йодом. 1 *г* хорошо измельченной пробы обрабатывают смесью 40 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и 10 *мл* конц. HNO_3 и оставляют на ночь, после чего кипятят до растворения, прибавляя, если нужно, конц. HNO_3. Р-р выпаривают до появления белых паров SO_3, нагревают с 1 *г* серы в течение 10 мин. (для восстановления As^{5+}, в As^{3+}) и разбавляют 30 *мл* воды. SO_2 удаляют кипячением, прибавляют 70 *мл* конц. HCl и $AsCl_3$ экстрагируют 3 раза по 50 *мл* CCl_4. Р-р $AsCl_3$ в CCl_4 взбалтывают с водой (4 раза по 25 *мл*) и водн. вытяжку титруют после прибавления избытка $NaHCO_3$, с помощью 0,01 н. KJ_3 в присутствии крахмала. Погрешность определения ±2%, продолжительность 3 часа. Присутствие геля SiO_2 не мешает определению. Н. Туркевич

12106. **Новый метод броматометрического определения сурьмы в свинцово-оловянных сплавах. Детмар, Велде** (A new method for the bromatometric determination of antimony in lead- and tin base alloys. Detmar D. A., Velde W. van der), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 2, 173—180 (англ.; рез. нем., франц.)

Броматометрический метод (потенциометрич. вариант) определения Sb применен к анализу свинцово-оловянных сплавов (ионы, способные восстанавливаться броматом, предварительно окисляли с помощью V^{5+}; для перевода Sb(5+) в Sb(3+) применяли Ti(3+)). 0,5—1 *г* анализируемого сплава растворяют при нагревании в закрытом стакане в 25 *мл* смеси Br_2-HCl (10 *мл* Br_2 растворяют в 100 *мл* HCl, уд. в. 1,19) и добавляют 1,5 *мл* р-ра $CuCl_2$ (8,5 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 500 *мл* 2 н. HCl). Избыток Br_2 и HCl удаляют кипячением р-ра до объема 20 *мл*. Р-р разбавляют 100 *мл* 2 н. HCl, нагревают до кипения и прибавляют при перемешивании 0,1 *M* $TiCl_3$ (10 *мл* 15%-ного р-ра $TiCl_3$, разбавляют 90 *мл* 2 н. HCl), пока потенциал Pt-электрода не достигнет 50 *мв*. Р-р охлаждают до комнатной т-ры, прибавляют по каплям 0,1 *M* р-р V^{5+} (растворяют 4,6 *г* V_2O_5 в 40 *мл* 10%-ного NaOH, нейтрализуют 6 н. HCl по лакмусу, добавляют 300 *мл* 2 н. HCl, встряхивают, фильтруют и разбавляют до 500 *мл* 2 н. р-ром HCl) до тех пор, пока от одной капли скачок потенциала не достигнет 50—100 *мв*. В случае сомнения добавляют еще 1 каплю. Если присутствует >1 *мг* Fe, добавляют р-р *V*(5+) до достижения потенциала Pt-электрода 500 *мв* (по отношению к насыщ. к. э.). Титруют 0,1 н. $KBrO_3$ до резкого повышения потенциала. Кол-во Sb рассчитывают по кол-ву пошедшего на титрование р-ра $KBrO_3$, 1 *мл* которого соответствует ~6 *мг* Sb. Б. Товбин

12107. **Фотометрическое определение висмута с помощью роданидов. Комада** (チオシアン酸鹽によるビスマスの比色定量・小玉數信), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 7, 447—448 (япон.)

12108. **Полумикровесовое определение серы в пирите центрифугированием. Эфрос С. М.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 35, 86—90

При весовом определении S в пирите весовым методом в виде $BaSO_4$ для окисления S до SO_4^{2-} применен жидкий бром в присутствии CCl_4 и HNO_3, а для восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} — аскорбиновая к-та. Навеску тонкоизмельченного пирита помещают в стакан емк. 100 *мл*, обрабатывают 5 *мл* смеси из жидкого брома (2 *мл*) и CCl_4 (3 *мл*), оставляют под тягой на 10 мин., периодически перемешивают, прибавляют 5 *мл* конц. HNO_3, через 10 мин. стакан переносят на водяную баню, греют до прекращения р-ции и удаления большей части Br_2; содержимое стакана выпаривают досуха, остаток смешивают с 1 *мл* конц. HCl, снова выпаривают досуха; остаток, после 10-минутного стояния на бане, смачивают 1 *мл* конц. HCl, через 15 мин. добавляют 5 *мл* горячей H_2O, фильтруют в мерную колбу емк. 100 *мл*, стакан промывают водой и фильтрат разбавляют до метки. Аликвотную порцию р-ра (5 *мл*) по-

мещают во взвешенную центрифужную пробирку, нагревают до 60—70°, прибавляют по каплям 1%-ный р-р аскорбиновой к-ты до обесцвечивания р-ра и еще избыток 2—3 капли. Содержимое пробирки нагревают до 80—90°, по каплям прибавляют 0,5 н. $BaCl_2$ (90—95°) до полного осаждения $BaSO_4$ и еще избыток 4—5 капель; пробирку с осадком оставляют на кипящей водяной бане на 30 мин., охлаждают, центрифугируют, жидкость сливают или отсасывают, осадок промывают 2—3 раза холодной H_2O (по 0,5—1 *мл*), центрифугируют, жидкость сливают или отсасывают, проверяют на полноту промывания осадка по отрицательной р-ции на Cl^-, затем осадок промывают еще 2 раза C_2H_5OH (по 1—2 *мл*). Пробирку с осадком помещают в термостат и сушат в течение 10 мин. сперва при 80°, а затем при 130—140°, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Результаты анализа воспроизводимы; на выполнение второй части анализа (осаждение $BaSO_4$ и далее) требуется 2 часа. См. также РЖХим, 1954, 25755.

Р. Моторкина

12109. Абсорбционно-титровальный сосуд для определения серы в стали. Рот, Лейдер (Absorption-titration flask for determination of sulfur in steel. Roth Milton, Lader Seymour), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1359 (англ.)

Описан стеклянный трехгорлый круглодонный сосуд емк. 0,5 *л*. В среднее горло впаяна стеклянная трубка, через которую впускается газ после сгорания образца стали. В боковое горло проходит бюретка с титрованным р-ром KJ; через второе боковое горло выпускается воздух после поглощения газа. В нижней части сосуда имеется отвод с двумя стеклянными кранами: для впуска титрованного р-ра HCl и выпуска его после использования. Работа с прибором идет быстро и продуктивно.

Р. Новаковская

12110. Быстрый метод определения сульфата в рассоле хлористого натрия для электролиза. Мацуи, Уэда, Кацумата (食鹽電解用鹽水中の硫酸根の迅速定量法・松井進作，上田忠雄，勝又茂），工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 6, 591—592 (япон.)

См. РЖХим, 1956, 12052.

12111. Новая цветная качественная реакция на анион сернистоводородной кислоты. Крешков А. П., Сенецкая Л. П., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 22, 108—112

Предложена новая цветная качеств. р-ция на S^{2-} с комплексной солью Hg^{2+} и дифенилкарбазида (**I**). При действии на каплю суспензии **I** фиолетового цвета сернистым натрием осадок полностью растворяется с образованием красного р-ра. Миним. pH 9. Р-цию можно провести на фильтровальной бумаге, нанося каплю водн. суспензии **I** и каплю 0,1 н. щелочи и действуя газообразным H_2S. Окраска пятна из синей переходит к красную. Чувствительность р-ции 2,5 γ. Предельное разбавление 1 : 12 000. Р-ция специфична; не мешают $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и другие ионы. Р-ция может быть использована в колориметрич. анализе для определения S^{2-}.

М. Пасманик

12112. Определение сульфидной серы в минералах. Муртхи, Нараян, Рао (Determination of sulphide sulphur in minerals. Murthy A. R. Vasudeva, Narayan V. A., Rao M. R. A.), Analyst, 1956, **81**, № 963, 373—375 (англ.)

Метод основан на восстановлении сульфидов при помощи HJ до H_2S; йодиды соответствующих металлов образуют комплексы с избытком HJ и остаются в р-ре; выделяющийся H_2S уносится током H_2 или N_2, поглощается суспензией $Cd(OH)_2$ и определяется йодометрически. Навеску минерала 0,1—1 *г* помещают в круглодонную колбу (Rao B. S., Rao R. A., Proc. Xth Int. Cong., 1938, **3**, 462), присоединяют промывную склянку с суспензией $Cd(OH)_2$ (к 50 *мл* 2%-ного р-ра $Cd(CH_3COO)_2$ прибавляют 10 *мл* 1 н. NaOH), вытесняют воздух из аппарата током H_2, добавляют через капельную воронку 5—10 *мл* реактива (50%-ный р-р KJ смешивают в отношении 1 : 1 с конц. HCl, добавляют несколько кристаллов NaH_2PO_2 для восстановления выделяющегося J_2 и декантируют р-р), пропускают H_2 еще ~1 час при периодич. встряхивании (при медленном растворении сульфидов подогревают), содержимое промывной склянки смешивают с 2 н. CH_3COOH, содержащей определенный избыток стандартного р-ра J_2, и титруют неизрасходованный J_2 р-ром $Na_2S_2O_3$. Избыток CH_3COOH перед титрованием р-ром $Na_2S_2O_3$ должен составлять 0,5 н. Для ускорения р-ции между CdS и J_2 на каждые 100 *мл* титрованного р-ра добавляют 5 *мл* 2 н. HCl. Описанный метод применен для определения сульфидной S в галените; для кристаллич. галенита и осажденного PbS абс. погрешность определения S составляет 0,16—0,06%.

Т. Леви

12113. Хроматографическое отделение, открытие и определение селена. Уэтерли (Chromatographic separation, detection and determination of selenium. Weatherley E. G.), Analyst, 1956, **81**, № 964, 404—408 (англ.)

Для приготовления эталонной хроматограммы в мерной колбе емк. 100 *мл* растворяют 0,2190 *г* чистого безводн. Na_2SeO_3 в 10 *мл* дистилл. воды, прибавляют 10 *мл* конц. HCl и доводят р-р до метки. На листы фильтровальной бумаги Ватман № 1 наносят аликвотные части р-ра с содержанием от 5 до 45 γ Se и хроматографируют в атмосфере этилметилкетона, используя в качестве р-рителя смесь этилметилкетона + 40%-ная (вес : объем) HF (80 : 40). Высушенную хроматограмму опрыскивают р-ром тиомочевины и хранят ее между стеклянными пластинками в темноте. Хроматограмма сохраняется без обесцвечивания 3 месяца. При определении Se в силикатных материалах сплавляют 0,5 *г* пробы с 1 *г* безводн. Na_2CO_3 в закрытой Pt-посуде, размельченный плав выщелачивают 5 *мл* разб. HCl (5 : 3) при нагревании на водяной бане в течение 30 мин. Несколько аликвотных порций р-ра по 0,05 *мл* наносят на бумагу и хроматографируют, как при получении эталонной хроматограммы. Определение Se производят сравнением с эталонной хроматограммой. В случае определения Se в электролитич. пленках нагревают образец (0,5 *г*) с 5 *мл* 28%-ного р-ра Na_2CO_3 в течение 30 мин. на водяной бане. На бумагу наносят несколько проб по 0,05 *мл*, взятых из осветленного р-ра, и дальше поступают, как описано выше. Аналогично можно определять Se в других объектах. Метод позволяет определять до 5 γ Se. Не мешают Al, Ag, As, Cd, Cu, Co, Cr, Ca, Fe, Hg, Mo, Mg, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Te, V, Zn.

Ю. Мочалова

12114. Косвенный полярографический метод определения микроколичеств селена. Хан, Клейнворт (Über eine indirekte polarographische Methode zur Bestimmung von Mikromengen Selen. Hahn Harry, Kleinwort Walter), Z. analyt. Chem., 1956, **151**, № 2, 98—104 (нем.)

При восстановлении аммиачных р-ров селенита при помощи $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ в присутствии избытка $TlNO_3$ Se при соответствующих условиях количественно осаждается в виде TlSe. Полярографич. определение неизрасходованного Tl^+ позволяет устанавливать кол-во Se.

В. Сазанова

12115. Растворимость тетрафенилстибониевых солей неорганических анионов. Экстрагирование фторнона из водной среды. Моффетт, Симлер, Потрац (Solubilities of tetraphenylstibonium salts of inorganic anions. Procedure for solvent extraction of fluoride ion from aqueous medium. Moffett

K e n n e t h D., S i m m l e r J o s e p h R., P o t r a t z H e r b e r t A.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1356 (англ.)

Действием NH_4OH на насыщ. водн. р-р $(C_6H_5)_4SbBr$ получали осадок гидроокиси тетрафенилстибония $(C_6H_5)_4SbOH$; последняя при действии к-т образует соли. Малорастворимые соли получали осаждением их из конц. р-ра $[(C_6H_5)_4Sb]_2SO_4$. Исследована возможность отделения F^- от SO_4^{2-} экстрагированием подходящими р-рителями. Насыщ. водн. р-р $(C_6H_5)SbF$ встряхивали с CCl_4 при 31° до достижения равновесия. Коэфф. распределения $(C_6H_5)SbF$ между CCl_4 и водн. фазами = 16,5. Большие кол-ва Fe(3+) и Al (3+) мешают. SO_4^{2-} в этих условиях почти не экстрагируется; Cl^- и Br^- экстрагируются. Экстракт с 99,2% F^- получали, предварительно осаждая Cl^- в виде AlCl.

Ф. Линкова

12116. **Определение фтора методом амперометрического титрования с помощью трехвалентного железа.** **М у с я, Х и г а с и н о** (Fe (III)によるフッ素の電流滴定法・武者宗一郎，東野利昌），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 1, 128—133 (япон.)

12117. **Дифференциальное спектрофотометрическое определение фтора. Л о т е** (Differential spectrophotometric determination of fluoride. L o t h e J o h a n J.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 6, 949—953 (англ.)

Разработан точный дифференциальный метод спектрофотометрич. определения F по ослаблению окраски комплекса Th с ализариновым красным S (I) при pH 2,80. Поглощение света исследуемым р-ром сопоставляется с найденным для стандартов, содержащих 50, 100 и 200 γF в 50 *мл*. Ошибка метода < 1% при 50—100 γF и < 2% 25—50 γ F^-. Исследованы воспроизводимость определений, влияние посторонних ионов (SO_4^{2-}, Al^{3+}; слабо влияют Cl^- и ClO_4^-) и устойчивость реактива I (р-р I можно использовать в течение месяца). И. Рысс

12118. **Определение фтористоводородной кислоты в смесях фтористоводородной и азотной кислот. Разработка метода для полевых условий. У э й м а н** (Determination of hydrofluoric acid in nitric-hydrofluoric acid mixtures. Development of a field test. W a y m a n D o u g l a s H.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 865—867 (англ.)

Для определения HF в смеси с HNO_3 применен метод с $Th(NO_3)_4$; мешающие катионы из смеси к-т удаляют методом ионного обмена на катионите амберлит IR-120 в Н-форме. 5 *мл* смеси к-т смешивали с 75 *мл* воды и пропускали через катионит со скоростью ∼2 капель в 1 сек.; вытекающий р-р собирали в стакан с р-ром 5,5 *г* NaOH в 20 *мл* воды (конец трубки находился ниже поверхности р-ра), колонку промывали водой (3×40 *мл*). Вытекающий р-р разбавляли до 250 *мл*, 50 *мл* полученного р-ра вводили в цилиндр Несслера, добавляли 5—7 капель 0,05%-ного р-ра ализарина красного S, устанавливали необходимое значение pH (Amer. Soc. Testing Materials, Standards 1952, part. VII, D1179—51T), титровали 0,1 *M* р-ром $Th(NO_3)_4$ до характерной красно-пурпурной окраски лака, добавляли аналогичное кол-во р-ра $Th(NO_3)_4$ к р-ру контрольного опыта и оттитровывали р-р контрольного опыта стандартным р-ром NaF (2 *мг* F^- в 1 *мл* р-ра) до совпадения окрасок р-ров контрольного опыта и пробы. Определение продолжается <1 часа. Метод ионного обмена применим для удаления < 10 *мг* Fe^{3+}, 5 *мг* Al^{3+}, 6 *мг* Ni^{2+} и Cr^{2+}. Максим. отклонение от истинного содержания F^- соответствовало 1,25%. Т. Леви

12119. **Неорганические комплексы в объемном анализе. Часть III. Использование образования фторидного комплекса трехвалентного железа при определении йодида. Р а м а н д ж а н е ю л у, Ш у к л а** (Inorganic complexes in volumetric analysis. Part III. Use of ferric fluoride complex in the estimation of iodide. R a m a n j a n e y u l u J. V. S., S h u k l a B. K.), Z. analyt. Chem., 1956, **151**, № 3, 184—187 (англ.)

Исследовано влияние конц-ий NaF и KJ и кислотности на р-цию $FeCl_3$ и KJ. При конц-ии H_2SO_4<0,32 н. и конц-ии KJ ∼0,01 н. в течение 0,5 часа не происходит выделения J_2, если отношение NaF : Fe^{3+} = 15—20. При определении J^- целесообразно связывать Fe(3+) фторидом, образующим более прочные комплексы с Fe(3+), фосфатом или оксалатом; точность этого варианта подтверждена определениями J^- в 0,001—0,02 н. р-рах KJ. Для определения J^- в йодированной пищевой соли рекомендуется следующий способ: 5—10 *г* соли растворяют в 50 *мл* воды, прибавляют 5 *мл* 0,01 н. $Cr_2O_7^{2-}$, 10 *мл* CH_3COOH (1 : 4) и в качестве катализатора 1 *мл* 0,1 н. $Na_2C_2O_4$; после выдерживания смеси 5—10 мин. в закрытой склянке прибавляют 6 *мл* 0,01 н. $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ и несколько *мл* 0,1 н. KJ; выделившийся J_2 титруют 0,002 н. $Na_2S_2O_3$. Часть II см. РЖХим, 1956, 78379. И. Рысс

12120. **Аскорбинометрическое определение феррицианида. Э р д е и, Ш в е г л а** (Ascorbinometrische Bestimmung von Hexacyanoferrat (III). E r d e y L., S v e h l a G.), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 6, 407—415 (нем.)

Разработан титриметрич. метод определения феррицианида при помощи р-ра аскорбиновой к-ты. Определение выполняется более быстро и точно, чем йодометрич. методом. Конечную точку устанавливают потенциометрически или визуально без применения индикатора или же с применением 2,6-дихлорфенилиндофенола в качестве индикатора. Изучены точность метода, влияние посторонних ионов, pH и разбавления. Метод рекомендован для установки титра р-ров аскорбиновой к-ты. В. Сазанова

12121. **Изучение радиоактивных источников. 4. Определение торона и радона косвенным методом. Й о к о я м а** (放射能泉の研究.第4報・間接法によるトロンおよびラドンの存在比の測定・横山祐之），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 2, 370—375 (япон.)

Отношение Tn : Rn в 12 радиоактивных источниках определено косвенным методом — путем осаждения продуктов распада Tn и Rn на отрицательно заряженной проволоке, установленной над выходом источника. Результаты косвенного метода сопоставлены с результатами, полученными прямым определением Tn и Rn путем забора шприцем воды или газа из источника и немедленного измерения ослабления радиоактивности Tn. Результаты определения прямым и косвенным методами в основном совпали. Обсуждены недостатки и достоинства обоих методов. Отношение Tn : Rn, определенное косвенным методом в атмосфере источника, составляет $^1/_2$—$^1/_3$ этого отношения в воде источника, что вызвано, по-видимому, распадом Tn за то время, в которое он достигает атмосферы у проволоки. Максим. величина отношения Tn : Rn в источниках Масутоми 3,3, миним. <0,01. Содержание Rn обратно пропорционально отношению Tn : Rn. Содержание Tn в воде источника, рассчитанное косвенным методом, колеблется в пределах от 1 до ∼$400 \cdot 10^{-9}$ *кюри/л*. Сообщение 3 см. РЖХим, 1957, 11566.

Л. Левин

12122. **Полярографическое определение висмута и свинца в рудах. П л а ш и л, П р у ш а** (Polarografické stanovení vizmutu a olova v rudách. P l a š i l Z b y n ě k, P r ů š a J a r o m í r), Rudy, 1956, **4**, № 7, 215—117 (чеш.; рез. русс., нем.)

Для определения Bi и Pb в рудах их предварительно отделяют от Cu, Sb, Ti, Sn, Fe и As, экстрагируя хлоро-

формом из р-ра, содержащего KCN и диэтилдитиокарбамат Na (I). 0,5—2,0 *г* пробы выпаривают с 20 *мл* царской водки, а затем с 15 *мл* конц. HNO_3 досуха. Остаток растворяют в 20 *мл* конц. HNO_3 и разбавляют водой до 100 *мл*. К 10—50 *мл* полученного р-ра прибавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра сегнетовой соли, несколько капель 1%-ного спирт. (60%-ный спирт) р-ра фенолфталеина; после нейтр-ции 10%-ным р-ром NaOH добавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра KCN, 5—10 *мл* 1%-ного р-ра I и экстрагируют 3 раза по 10 *мл* CCl_4, взбалтывая каждый раз по 3—5 мин. Объединенную водн. фазу выпаривают последовательно с 20 *мл* конц. HNO_3, 5 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2 и 10 *мл* конц. HCl досуха. Остаток растворяют в 25 *мл* конц. HCl, прибавляют 5 *мл* 0,1%-ного водн. р-ра метиленового синего и разбавляют до 100 *мл*. Полярографируют на полярографе Гейровского, типа V-301 s с гальванометром типа Z9a. Полярографич. кривые снимают при 20°. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ Bi — 0,14 *в*, Sn —3,46 *в*. Определению мешает Tl ($E_{1/2}$ —0,48 *в*). Н. Туркевич

12123. Применение методов сожжения по Кьельдалю для жаростойких материалов. Фолл (Kjeldahl digestion techniques for high temperature materials. Fall William), Powder Metallurgy Bull., 1956, **7**, № 3—6, 88—89 (англ.)

Для сожжения карбидов Ti и Ta, боридов Zr и Ti пробу (500 *мг* при $\leqslant$0,01% N и 100—250 *мг* при $>$0,01 % N) обрабатывают 5 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,84), 1 *г* $KHSO_4$ и 6 каплями 1%-ного р-ра $SeOCl_2$ в H_2SO_4; разложение пробы продолжается 2 дня. Необходимо параллельное проведение контрольного опыта. Для сожжения Cr-Ti-сплава употребляют описанный выше способ; в том случае, если N связан в форме нитрида Cr, пробу следует обрабатывать разб. HCl (1 : 1) для удаления растворимого N, отделяемого фильтрацией; нерастворимый остаток обрабатывают, как описано выше. Параллельно ведут контрольный опыт. Для сожжения нитрида Cr употребляют разб. HCl (1 : 1); остаток отфильтровывают и обрабатывают, как описано выше. Р-ры, содержащие нерастворимый и растворимый N, либо объединяют, либо подвергают дистилляции по отдельности. Для сожжения Cr-Co-сплава употребляют разб. HCl (1 : 1). Метод вакуум-плавки для определения N в материалах на основе Ti неприменим. Т. Леви

12124. Метод определения примесей в титане. Черникова Ю. А., Добкина Б. М., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 5, 519—525

Описаны методы определения примесей Mo, Fe, Zn, Cu, P, Ni, Co, W, Mn, Cl, V, Pb, S, C, N, H в титане. А. Бусев

12125. Определение микрокомпонентов безоловянистых бронз. Безуглый Д. В., Петрусевич И. А., Карлюка Т. Н., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, **8**, 165—168

Для определения Pb ($<$1 *мг*) в безоловянистых бронзах колориметрируют р-р J_2 в органич. р-рителе после выделения осажденной на аноде двуокисью свинца. Для определения Sn рекомендуется гематоксилиновый метод; разработаны условия отделения Sn от мешающих компонентов. При определении Sb ее выделяют соосаждением с MnO_2. В. Сазанова

12126. Заметка о потенциометрическом определении хрома и ванадия в сталях. Сильвестр, Хурт (Note sur les dosages potentiométriques du chrome et du vanadium dans les aciers. Silvestre J., m-me, Hurth M. F.), Chim. analyt., 1956, **38**, № 7, 253—257 (франц.)

В отсутствие в анализируемом материале W навеску (при $\leqslant$0,5% V 2 *г*, $>$0,5% V 1 *г*) обрабатывают 30 *мл* конц. HCl, окисляют 5 *мл* HNO_3 и прибавляют 20 *мл* 65%-ной $HClO_4$. Нагревают до белых паров + 10 мин. (для полного окисления Cr и V), быстро охлаждают, добавляют 100 *мл* воды и 10 *мл* 85%-ной H_3PO_4. Для определения Cr + V в р-р погружают Hg_2Cl_2 и Pt-электроды и при перемешивании титруют 0,1 н. р-ром соли Мора (I) в 0,5н·H_2SO_4. Разность между потенциалами электродов для стали с 4% Cr изменяется от — 750 до — 450 *мв*. Расход р-ра I составляет (в *мл*) n_{Cr+V}. Для определения V добавляют избыток р-ра I ~2 *мл*, вновь окисляют избытком ~0,1 н. р-ра $KMnO_4$ (*E* меньше — 1 *мв*, появление фиолетовой окраски), добавляют 20 *мл* 1%-ного р-ра NaN_3, оставляют на ~10 мин. (для восстановления MnO_4^-) и при разности потенциалов около — 850 *мв* (чисто зеленая окраска) титруют образовавшуюся ванадиевую к-ту (II) р-ром I. В присутствии в стали 1% V разность потенциалов изменяется от — 850 до — 450 *мв*. Расход р-ра I составляет (в *мл*) n_v. Титр р-ра I определяют добавлением (после оттитровывания II) 10 *мл* 0,1 н. р-ра $K_2Cr_2O_7$ и титрованием до скачка потенциала. Кол-во израсходованного р-ра I составляет (в *мл*) n_3. В присутствии W при обработке навески в первую очередь добавляют 10 *мл* H_3PO_4. Для определении Cr + V р-р разбавляют 100 *мл* воды, восстанавливают MnO_4^- 5 *мл* р-ра NaN_3; через 5 мин. напряжение стабилизируется на уровне $<$900 *мв*; вводят электроды и ведут определение, как в отсутствие W. Для определения V извлекают электроды, кипятят р-р ~15 мин., охлаждают, добавляют воду и определяют V, как описано выше. Содержание V (в %) вычисляют по ф-ле $x = 0{,}51 \cdot n_v \cdot t/p$; содержание Cr (в %) по ф-ле $y = 0{,}52\ (n_{Cr+V} - n_V) \cdot t/3p$, где *p* — навеска (в *г*), *t* — фактор нормальности р-ра I. При содержании в стали 2—6% Cr и 0,75—2% V погрешность составляет ±2%. Для ускорения анализа пользуются меньшими навесками и меньшими кол-вами реактивов. Т. Леви

12127. Метод быстрого определения содержания фосфора и серы в стали. Касима, Итая, Сюдо (鉄鋼中燐および硫黄の迅速分析法・鹿島次郎，板谷廣子，主藤千枝子），分析化學，Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 8, 522—523 (япон.)

12128. Комплексометрическое определение алюминия и железа в стекле. Кршиж (Komplexometrické stanovení hliníku a železa ve skle. Kříž Mojmir), Sklář a keramik, 1956, **6**, № 6, 140—141 (чеш.)

К части кислого р-ра, полученного разложением стекла смесью HF и H_2SO_4, прибавляют несколько кристаллов $NH_2OH \cdot HCl$ и небольшой избыток 0,05 *M* комплексона III (I) (1 *мл* на 2,6 *мл* Al_2O_3 или 4 *мг* Fe_2O_3). Смесь разбавляют водой до 100 *мл*, слабо нагревают и нейтрализуют аммиаком (1 : 9) по метиловому красному. После прибавления 0,1—1 *г* уротропина и ~10 капель 0,1%-ного водн. р-ра пирокатехинового фиолетового титруют 0,05 *M* р-ром $CuSO_4$ до первого резкого перехода желтой окраски в зеленовато-синюю. Таким образом определяют сумму Al_2O_3 (1 *мл* I соответствует 2,595 *мг* вместо теоретич. 2,548 *мг*) и Fe_2O_3 (1 *мл* I соответствует 3,993 *мг*). Fe_2O_3 определяют колориметрически или комплексометрически (при $>$0,3 % Fe_2O_3). С этой целью пробу титруют р-ром I при 40—50° и pH 2—3 в присутствии салициловой к-ты, сульфосалициловой к-ты или NH_4SCN. Определению Al мешают Mn, Sn, Cu, Zn, Ni, Co, Cr^{6+} и большие кол-ва Ti и Zr. Добавление $NH_2OH \cdot HCl$ устраняет влияние Mn ($<$0,2 *мг*) и Cr^{6+}. Наличие Se, As, а также борной и фосфорной к-т не мешает определению. Н. Туркевич

12129. Определение микроколичеств минеральных масел в органических растворителях и на металлических деталях. Луфт Б. Д., Шер Е. С., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 7, 784—787

Полуколичественный экспрессный метод определения малых кол-в минер. масел в органич. р-рителях (посредством капельной колориметрии) основан на образовании масляной пленки на пористой бумаге, пропитанной диметилглиоксиматом Ni. Чувствительность определения 0,02 *г/л*. Разработана методика колич. определения микроколичеств минер. масел в трихлорэтилене, хлороформе, дихлорэтилене на спектрофотометре СФ-4. Чувствительность определения 0,01 *г/л* р-рителя, точность 2—3%, продолжительность 5—7 мин. В. Сазанова

12130 Д. Аналитическое применение реакции тория с фенилфосфиновой кислотой и ее производными. Дейвис (Analytical applications of the reaction of thorium with benzenephosphonic acid and its derivatives. Davis Rodney James. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1956, **30**, № 3, 345—346 (англ.)
См. РЖХим, 1955, 46156.

См. также: Спектральный анализ 11528, 11529, 12618; 3428Бх, 3429Бх. Полярография 11448. Хроматография 11092, 11397—11399, Технич. анализы 12324, 12504, 12505, 12642, 12718, 12720, 13678, 13679, 13817. Др. вопр. 12356, 12875, 11096, 11099, 11485; 3387Бх, 3417Бх, 3435Бх, 3436Бх

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

12131. Новое в применении микрометодов для идентификации органических соединений. Херонис (Recent advances in the application of micromethods to the identification of organic compounds. Cheronis Nicholas D.), Mikrochim. acta, 1956, № 4—6, 925—947

Обзор. Библ. 53 назв. Т. Леви

12132. Определение микроколичеств водорода. Метод сожжения с использованием манометра. Холт (Determination of micro quantities of hydrogen. Combustion-manometric method. Holt Ben D.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1153—1157 (англ.)

Для определения микроколичеств H (0,04—30 γ) в уране и в других материалах (гидрид Zr и ряд органич. соединений) предложен метод сожжения: пробу сжигают в токе O_2, образовавшуюся воду селективно отделяют вымораживанием в капиллярной ловушке при —78° и измеряют ее кол-во в спец. манометре, одним из колен которого является указанная капиллярная ловушка. Перед манометром расположена трубка с безводн. $Mg(ClO_4)_2$. Выделенные пары воды нагревают перед измерением давления до 100°. Для одновременного определения H и C (РЖХим, 1956, 47316) требуется ⩽30 мин. Среднеквадратичная погрешность соответствует 0,02 γ H, определяемый минимум <0,1γH. Метод применим для анализа материалов, легко сжигаемых в среде O_2 при ∼1000°. При употреблении вертикально расположенных кварцевых трубок для сожжения чувствительность метода повышается. Т. Леви

12133. Сухое сожжение и волюмометрическое определение изотопных углерода и водорода в органических соединениях. Удаление двуокиси азота и температурная поправка для газа. Кристман, Стьюбер, Ботнер-Бай (Dry combustion and volumetric determination of isotopic carbon and hydrogen in organic compounds. Remowal of nitrogen dioxide, and gas temperature correction factors. Christman David R., Stuber Joan E., Bothner-by Askel A.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1345—1347 (англ.)

Установлено, что при газоволюметрич. определении изотопных C и H в азотсодержащих соединениях методом сухого сожжения вследствие избытка кислорода NO_2 не поглощается в охлаждаемой сухим льдом радиаторной ловушке при низком давлении. Это делает возможным вымораживание воды перед поглощением NO_2 внешним поглотителем (MnO_2). Приводится таблица температурных поправок на измеряемое давление CO_2, которое больше вычисленного в соответствии с газовыми законами вследствие расширения ртути и масла в манометре. Д. Васкевич

12134. Модифицированный способ сожжения для определения углерода и водорода в некоторых металлоорганических соединениях. Хед, Холли (Modified combustion procedure for determining carbon and hydrogen in certain organometallic compounds. Head Earl L., Holley Charles E., Jr), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1172—1174 (англ.)

Описан прибор и метод сожжения летучих пирофорных соединений, способных образовывать при пиролизе нелетучие остатки, в частности, диметилбериллия, гидридов магния, алюминия и бериллия. Прибор представляет собой модификацию аппарата Либиха и состоит из двух параллельно соединенных промывалок с бутилсебацинатом для подачи O_2 и He, кварцевой трубки (диам. 15 *мм*, длина 20 *см*) с CuO (т-ра 700°), U-образной трубки со слоями ангидрона, аскарита и ангидрона, кварцевой трубки для пробы (диам. 15 *мм*, длина 18 *см*), кварцевой трубки для сожжения (диам. 23 *мм*, длина 34 *см*) с CuO (т-ра 900°), двух U-образных трубок с ангидроном, двух трубок с аскаритом и ангидроном и промывалки для регулирования скорости газа (2,5 *л/час*). Все краны смазывают апиезоном N. Пробу (∼50 *мг*) взвешивают в Sn-ампулах (весом ∼0,6 *г*), помещают в кварцевую лодочку (предварительно прокаленную >1 часа при 1000°), вводят в трубку для пробы; затем пускают струю He и после удаления наиболее летучих соединений (при ∼600°) прекращают подачу He и пускают струю O_2. Т-ру печи повышают до ∼1050° (разрушение устойчивых карбонатов, образовавшихся на начальной стадии нагрева). Сожжение заканчивают при исчезновении следов влаги на выходной стороне печи для сожжения. Кол-во C и H вычисляют по привесу поглотительных трубок. Установлено, что при контрольном опыте (сожжение Sn-ампулы) кол-во H_2O составляет 0,22 *мг* на 1 *г* Sn, а кол-во CO_2 0,03 *мг* на 1 *г* Sn. При сожжении образцов янтарной к-ты (навески 205 и 62 *мг*) отношение между найденным и вычисленным кол-вом H составляет 1,0039±0,0027 и 0,9961±0,0090, для C 0,9973±±0,0015 и 0,9821±0,0047. Т. Леви

12135. Органический микроанализ. XI. Упрощенная поглотительная трубка для определения углерода и водорода, снабженная капиллярной трубкой с низким сопротивлением потоку. Ходзуми, Имаэда (有機微量分析の研究.第11報.炭水素分析に於ける低通氣抵抗吸收管の設計に就いて.穗積啓一郎,今枝一男)，藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 6, 574—576 (япон.; рез. англ.)

Поглотительная трубка в простейшей форме состоит из камеры для загрузки и обычной капиллярной трубки, соединенных впритык. Указаны оптимальные размеры капиллярной трубки, характеризующейся небольшим сопротивлением потоку; длина и внутренний диаметр трубки увеличены. Упрощенная поглотительная трубка заменяет трубку Прегля. Трубку заполняют 1,2 *г* ангидрона и 1,1 *г* асбеста, пропитанного NaOH или гранулированного NaOH; абсорбционная способность заполненной трубки достаточна для проведения 40 анализов. Приведена скорость диффузии водяных паров для различных поглотительных трубок. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 8556. М. Гладышева

12136. Кислород в органических соединениях. Некоторые изменения метода Шютце — Унтерцаухера. Каналес, Паркс (Oxygen in organic substances some modifications to Schütze — Unterzaucher method. Canales A. M., Parks Thomas D.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 1, 25—30 (англ.; рез. нем., франц.)

На колич. выделение йода при р-ции между CO и J_2O_5, примененной для прямого определения O_2 по методу Шютце — Унтерцаухера, влияет присутствие соединений H и S, образующихся во время пиролиза навески. Для устранения ошибок продукты пиролиза пропускают над медной сеткой длиной 230 *мм* при 900$\pm$10°, а затем над Pd при 350$\pm$5°. Кислород определяют по выделившемуся из J_2O_5 йоду, который улавливают в тиосульфатно-йодидном р-ре. Избыток тиосульфата оттитровывают амперометрически. Приведены схемы установки и терморегулятора. Д. Васкевич

12137. Микроопределение кислорода. Часть 3. Стабилизатор температуры для большой печи. Часть 4. Предотвращение колебаний в результатах контрольного опыта. Часть 5. Новый метод определения кислорода при помощи пробки из серебряной сетки. Коно, Сато, Судзуки, Исобе (酸素の微量分析・第 3 報. 固定炉の恒温装置・第 4 報. ブランク値の變動の防止・第 5 報. 銀網を用いる新定量法・河野哲郎，佐藤恵子，鈴木瑞枝，磯部育子），日本農藝化學會誌，Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, **29**, № 12, 936—938; 938—942; 942—946 (япон.; рез. англ.)

3. Сконструирован прибор для стабилизации т-ры высокотемпературной печи (ВТП). Приведена схема видоизмененной цепи Шёнигера (РЖХим, 1955, 16600). Низкотемпературная печь (НТП) с т-рой ~200° с биметаллич. переключателем присоединена параллельно ВТП. Ток попеременно подают к зажимам 0—100 *в* и 0—120 *в*. регулятора со скользящим контактом, для поддерживания т-ры ВТП на постоянном уровне; т-ра НТП контролируется биметаллич. переключателем. Описанный способ стабилизации т-ры достаточно эффективен. Отклонения от т-ры 1100° составляют примерно $\pm$5°. Срок службы прибора больше, чем у прибора Шёнигера.

4. Для уменьшения среднеквадратичной погрешности при микроопределении кислорода применен реометр и осуществлена подача N_2 при постоянном давлении. N_2 очищали пропусканием через CuO (550—600°), восстановленную Cu (450—500° и 18—20°), силикагель, $CaCl_2$, аскарит и ангидрон. Т-ру более длинной трубчатой печи поддерживали на уровне 1100°. Содержание O_2 в 300 *мл* азота составило ~9 γ. Приведена схема установки и эскиз реометра. Т. Леви

5. Выделяющийся из испытуемого образца O_2 при прохождении через древесный уголь, нагретый до 1100$\pm$5°, превращается в CO, которая затем окисляется при пропускании через заполненную HJ_3O_8 трубчатую печь, нагретую до 105—115°. Кол-во выделившегося J_2, задержанного пробкой из Ag-сетки, вставленной в трубчатую печь, нагретую до 450—500°, определяют весовым путем. 1 *мг* J_2 эквивалентен 0,3152 *мг* O_2. При наличии в образцах S газ до контакта с HJ_3O_8 пропускают через воду, что способствует предотвращению р-ции между HJ_3O_8 и CS_2 или COS. Для избежания перегрева HJ_3O_8 печи располагают на расстоянии 1 *см*. HJ_3O_8 получают путем растворения J_2O_5 в небольшом кол-ве воды, р-р фильтруют горячим. К фильтрату при 18—20° добавляют конц. HNO_3 до конечной конц-ии 68% (по объему). При нагревании р-ра до 100° образуются кристаллы HJ_3O_8. Погрешность составляет от —0,01 до +0,77%. Приведена схема установки. Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 68779. Б. Товбин

12138. Модификация микрометода Дюма для определения азота. Чайлдс, Мейерс, Джонстон, Митульский (Modified micro-Dumas procedure for determining nitrogen. Childs C. E., Meyers E. E., Johnston C. K., Mitulski J. D.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1193—1194 (англ.)

Более полное сожжение и сокращение продолжительности сожжения достигается заменой горелки спец. электропечью, работающей при т-ре 725°. Д. Васкевич

12139. Улучшенный метод Кьельдаля—Несслера для определения малых количеств азота. Йокои, Акаси (微量ケールダールネスラー法の一改良法・横井花子，明石修三），分析化學，Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 5, 290—291 (япон.)

12140. Определение общего содержания серы в угле. Международный стандартный метод. Джексон (Determination of total sulphur in coal. An international standard method. Jackson P. J.), Fuel, 1956, **35**, № 2, 212—229 (англ.)

Изучена пригодность метода Эшка для определения общего содержания S в твердом топливе и установлено, что указанный метод является наиболее простым и дает достаточно точные результаты. Кол-во смеси Эшка должно составлять 4 *г*. Для полного превращения S в сульфат прокаливание рекомендуется вести в муфельной печи 1 $^1/_2$ часа при 800$\pm$25° со скоростью вентиляции 4—5 объемов воздуха в 1 мин. Добавление окислителя необязательно. Для экстрагирования SO_4^{2-} можно применять кипячение остатка с 17 *мл* конц. HCl и 50 *мл* воды или обработку ~130 *мл* воды, содержащей 1 *мл* H_2O_2 при 80° (30 мин.), для осаждения $BaSO_4$ рекомендуется пользоваться почти кипящим р-ром $BaCl_2$; фильтруют через 30—60 мин. через бумажный или асбестовый фильтр; для промывания употребляют 250 *мл* горячей воды. Влажный фильтр с осадком помещают в муфельную печь с т-рой 800$\pm$25° и выдерживают в ней 15 мин. (или, при применении тигля Гуча, 1 час при 130$\pm$10°). Вместо весового метода можно применять титриметрический: избыток CrO_4^{2-} определяют йодометрически. Среднеквадратичная погрешность при кислотной экстракции сульфата соответствует 0,015% S. Т. Леви

12141. Определение фтора в органических соединениях. [11]. Коршун М. О., Климова В. А., Чумаченко М. Н., Ж. аналит. химии, 1955, **10**, № 6, 358—368

Описан полумикрометод определения F в органич. соединениях, основанный на нагревании в-ва с металлич. K в стальной микробомбе при 800—850° и титровании полученного F^- р-ром $Th(NO_3)_4$. Присутствие N, S и галогенов не мешает титрованию. Показана возможность одновременного определения F и Cl, а также описана методика определения F в присутствии P. Сообщение 10 см. РЖХим, 1957, 4823. В. Сазанова

12142. Объемное определение фтора в тетрафтороборатах. Максимычева З. Т., Талипов Ш. Т., Когинова А. М., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 7, 791—794

100 *мл* р-ра, содержащего не более 33 *мг* HBF_4, помещают в круглодонную колбу, в которую предварительно вводят от 1 до 9 *мл* 2%-ного р-ра HCl (в зависимости от ожидаемого кол-ва HBF_4). Колбу соединяют с обратным холодильником и ее содержимое нагревают при т-ре кипения на песчаной бане от 30 мин. до 2 час. После окончания гидролиза холодильник промывают небольшим кол-вом воды, р-р нейтрализуют 2 н. NaOH в присутствии ализаринсульфокислого натрия до щел. р-ции, затем подкисляют 2%-ной HCl до исчезновения розовой окраски жидкости, добавляют

1 *мл* буферного р-ра, состоящего из $CH_2Cl \cdot COOH$ и NaOH, и при интенсивном перемешивании титруют 0,01 н. р-ром $Tg(NO_3)_4$ до появления интенсивно розовой окраски. С увеличением конц-ии HBF_4 для достижения полноты гидролиза необходимо увеличивать как кол-во прибавляемой HCl, так и длительность кипячения жидкости; при макс. кислотности (9 *мл* 2%-ной HCl в 100 *мл* р-ра) продолжительность нагревания можно сократить до 1 часа. Метод применен для определения F в тетрафторборате калия. SiO_2 не оказывает заметного влияния на процесс гидролиза. Установлено, что процесс гидролиза HBF_4 в щел. среде увеличивается с увеличением длительности нагревания.

В. Сазанова

12143. **Определение мышьяка в фармацевтических препаратах в присутствии железа и фосфатов. Симон** (Dosage de l'arsenic dans les spécialités pharmaceutiques notamment en présence de Fe et de PO_4. Simon S.), J. pharmac. Belgique, 1956, **38**, № 5—6, 262—268 (франц.; рез. флам.)

Исследуемый препарат разлагают в бомбе Парра, нейтрализуя образовавшуюся щелочь HCl или смесью $H_2SO_4 + H_2O_2$. Полученный р-р нейтрализуют и подкисляют 7 *мл* конц. HCl; 30 *мл* р-ра переносят в конич. колбу, добавляют 2 *мл* 15%-ного р-ра KJ и 1 *мл* $SnCl_2$ (40% в конц. HCl) и оставляют на 15—30 мин. В приемник помещают 1 *мл* йодного р-ра (0,25% J_2 + 0,4% KJ) и 0,2 *мл* $NaHCO_3$. Колбу соединяют с приемником стеклянной трубкой, согнутой дважды под прямыми углами. Несколько выше пробки помещают тампон из стеклянной ваты, пропитанной р-ром $Pb(CH_3COO)_2$. В колбу вводят 2 *г* Zn, пропущенного через сито 20 меш, и включают аппарат. Через $^1/_2$ часа J_2 обесцвечивают 1 каплей 5%-ного свежеприготовленного р-ра метабисульфита и спектрофотометрируют As в виде молибдатного комплекса. Метод применим для определения 30—80 γ As. Ошибка определения <2,7%. В отсутствие P и Si можно спектрофотометрировать As (10—80 γ) без предварительной отгонки. Если присутствуют P или Si (2 *мг*), но отсутствуют минер. окислители, для определения As можно воспользоваться йодометрич. методом.

М. Пасманик

12144. **Кремнийорганические соединения. VI. Определение кремния в кремнийорганических соединениях. VII. Определение галогена, связанного с кремнием. Шир, Комерс** (Organokřemičité sloučeniny. VI. Stanovení křemíku v organokřemičitých sloučeninách. VII. Stanovení halogenu na kremíku. Šir Z., Komers R.), Chem. listy, 1956, **50**, № 1, 88—93; 162—163 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 4, 873—879; 1066—1068 (нем.; рез. русс.)

VI. Разработан простой метод колич. определения Si в кремнийорганич. соединениях (КОС). Минерализацию анализируемого в-ва осуществляют мокрым путем при помощи смеси олеума или H_2SO_4 и дымящей HNO_3. У большинства КОС минерализация протекает гладко, только низшие члены алкилсиланов (в частности, тетраметилсилан) отличаются значительной прочностью. Чтобы избежать потерь в случае более летучих галогенсиланов, авторы рекомендуют отвешивать последние в охлажд. пиридин. Само определение Si выполняют ацидиметрич. методом, основанным на образовании K_2SiF_6 в кислой среде. Применяют смешанный индикатор (метиловый красный и бромкрезоловый зеленый в соотношении 6 : 5). Чтобы не происходило гидролиза K_2SiF_6 при высоких значениях pH, необходимо проводить титрование в небольшом объеме титруемой жидкости и в р-ре, насыщ. ионами K^+. Указанным методом было определено содержание Si в нескольких сотнях КОС (мономерных и полимерных) с очень хорошими результатами.

VII. Авторами разработан надежный метод определения галогена в КОС типа R_nSiX_{4-n} (R — алкил, арил или водород, X — галоген). Определение выполняют следующим образом. В-во гидролизуют под толстым слоем бутилата натрия и полученный щел. галогенид титруют аргентометрич. методом. Эквивалентную точку устанавливают потенциометрически, или по Мору, или же при помощи адсорбционного индикатора (напр. дихлорфлуоресцеина). Наиболее точные результаты дает потенциометрич. способ. Метод был применен для ряда КОС и результаты оказались весьма удовлетворительными. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 71759

Karel Setinek

12145. **Количественное определение органических перекисей. Часть II. Проверка метода с метиленовым голубым. Зорге, Иберрейтер** (Zur quantitativen Bestimmung organischer Peroxyde. Teil II. Prüfung der Methylenbau-Methode. Sorge G., Ueberreiter K.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 15, 486—491 (нем.; рез. англ., франц.)

Предлагаемый метод основан на способности перекисей и гидроперекисей, за исключением третичного ди-бутилпероксида, давать с лейкометиленовым голубым продукты окисления, величина светопоглощения которых прямо пропорциональна конц-ии активного кислорода (O(акт.)). Величину светопоглощения, а следовательно, и конц-ию O(акт.) определяют спектрофотометрически, применяя в качестве нулевого р-ра бензол. Растворяют безводн. CCl_3COOH в бензоле (конц-ия ~1,5—5 *г/л*) и ~15 *мл* полученного р-ра смешивают с 1 *мл* р-ра ~0,3 *г* лейкометиленового голубого в бензоле, прибавляют ~2 *мл* 10^{-4} *M* р-ра перекиси в бензоле, разбавляют до 20 *мл* р-ром к-ты и голубой р-р через 5 мин. спектрофотометрируют при 643 *мμ*. Высокомолекулярные перекиси с метиленовым голубым реагируют медленно. Р-цию ускоряют нагреванием смеси до т-ры кипения бензола с последующим охлаждением. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 8577.

Р. Ларина

12146. **Анализ продуктов сожжения. IV. Полярографическое определение низкомолекулярных органических перекисей. Брюшвейлер, Минков** (The analysis of combustion products. IV. The polarographic determination of the lower organic peroxides. Brüschweiler H., Minkoff G. J.), Analyt. chim. acta, 1955, **12**, № 2, 186—200 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучено полярографич. поведение H_2O_2 метил-, этил-, трибутил-, и ацетилгидроперекисей и диэтилперекиси в пределах конц-ий 10^{-5}—3 10^{-3} *M*. В качестве электролита использован Li_2SO_4 (0,1 *M*). Показано, что диффузионный ток прямо пропорционален конц-ии перекисей. Аддитивность диффузионного тока в смеси перекисей делает возможным их колич. анализ. Предложены два метода для оценки кол-ва H_2O_2 в присутствии алкилперекисей. В щел. р-ре конц-ия H_2O_2 определяется непосредственно по анодной волне при 0,1 *в* (другие перекиси не дают анодной волны); общее кол-во перекисей определяется из предельного диффузионного тока 1,6 *в*. Если конц-ия H_2O_2 высока по сравнению с конц-ией алкилперекисей, то вся H_2O_2 может быть осаждена в щел. р-ре ацетатом La, в этом случае в р-ре остаются только алкилперекиси, которые затем полярографируют. Используя указанные методы, можно оценить отдельно конц-ии H_2O_2, CH_3OOH, трибутил- и ацилгидроперекисей и диэтилперекиси. Изучено влияние альдегидов на полярографич. определение перекисей. H_2O_2 можно количественно определить в присутствии HCHO в нейтр. и кислой среде, а высшие гидроперекиси — в щел. среде. Определены потенциал полуволны и константы Ильковича для указанных перекисей; изучен механизм их электрохим. восстановления. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 24019.

В. Пикаева

12147. **Магнийхлорметил как реактив для определения активного водорода. Стивенс** (Methylmagnesium chloride as reagent for determination of reactive hydrogen. Stevens George D.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 7, 1184—1186 (англ.)

Метод Церевитинова для определения активного H усовершенствован за счет использования в качестве реактива Гриньяра р-ра магнийхлорметила (I) в диметиловом эфире тетраэтиленгликоля (II). Для приготовления I применяли реакционный сосуд, состоящий из стеклянной колонки (длиной 150 *мм*, диам. ~20 *мм*), припаянной снизу к круглодонной колбе емк. 250 *мл*. Колба закрыта резиновой пробкой, через которую проходят доходящая до дна колонки трубка (диам. 6 *мм*) для подачи хлористого метила (III) и короткая трубка с силикагелем для предотвращения попадания влаги. ~7 *г* металлич. Mg реагируют с избытком III в 200 *мл* II; к Mg-стружкам добавляют ~10 *мл* полученного ранее реактива Гриньяра, II до заполнения колонки (~30 *мл*) и медленно пропускают пары безводн. III через колонку, затем добавляют остальные 170 *мл* II. По окончании р-ции реактив декантируют через стеклянную вату, удаляют избыток III нагреванием и хранят реактив в герметизированной склянке. Для приготовления первой порции реактива Mg активируют по ранее описанному методу (Underwood H. W., Gale I. C., J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, 2117). Для определения активного H пользуются описанным ранее прибором (Siggia S., Quantitative Organic Analysis via Functional Groups , Wiley N. J., 1948, p. 41--48). Для предотвращения попадания влаги реактив и испытуемую пробу вводят при помощи шприца; анализ ведут в атмосфере N_2. Описанный реактив характеризуется низкой упругостью паров и хорошо растворяет большинство органич. соединений. Т. Леви

12148. **Определение активного водорода с помощью магниййодметила. Ши Шу-цзянь** (活潑氫及CH_3MgJ 試劑加成的測定. 師樹簡), 北京大學學報 (自然科學), Бэйцзин дасюэ сюэбао (цзыжань кэсюэ), Acta scient. natur. Univ. pekinensis, 1956, № 2, 247—252 (кит.; рез. англ.)

На основе метода А. П. Терентьева (Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 172) разработан видоизмененный метод определения активного водорода в различных органич. соединениях с помощью CH_3MgJ. По сравнению с методом Кохлера (Kohler E. P. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1927, 40, 3181; 1930, 52, 3736) описанный метод более быстр, прост в выполнении и предполагает применение более простой аппаратуры, хотя и уступает ему в точности. Резюме автора

12149. **Микроопределение метильных групп при углеродном атоме. Ташинян, Бейкер, Кох** (Microdetermination of methyl groups attached to carbon. Tashinian Vazken H., Baker Mary Jane, Coch Charles W.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 8, 1304—1308 (англ.)

Метод основан на окислении соединения в условиях, когда группы CH_3 количественно образуют CH_3COOH, определяемую титрованием. Выяснены детали определения. В-во нагревают в запаянной трубке при 120° с окислительной смесью ($H_2SO_4 + CrO_3$) в спец. качающейся печи. Концевые группы CH_3-C-количественно образуют CH_3COOH, которую отгоняют в спец. аппарате в бензол или *н*-бутанол и оттитровывают 0,01 н. NaOH с бромтимоловым синим. Навеска должна быть такой, чтобы образовывалось 0,05—0,08 *ммоля* CH_3COOH. Во всех случаях берут 4 *мл* 5 н. р-ра CrO_3. Конц-ия H^+ меняется и подбирается по результатам опытов. Приведены условия взятия навески и внесения ее в реакционную трубку из боросиликатного стекла. Группы строения $(CH_3)_2C$- образуют CH_3COOH на 75—80%. Низкомолекулярные алифатич. амины не образуют количественно CH_3COOH. Приведены схемы аппаратуры для разложения в-ва и чертежи дистилляционного аппарата. Д. Васкевич

12150. **Изучение быстрых методов определения паров органических растворителей в воздухе. III. Быстрый метод определения паров бензола и толуола в низких концентрациях. IV. Быстрый метод определения паров этилацетата. V. Быстрый метод определения пропана в низких концентрациях. Кобаяси** (有機溶媒蒸氣の迅速定量法の研究. 第3報. 微量のベンゼン及びトルエン蒸氣の迅速定量法. 第4報. 酢酸エチル蒸氣の迅速定量法. 第5報. 漏洩プロパンガスの迅速定量法. 小林義隆), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кекайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan., 1954, 12, № 8, 319—322; № 9, 358—360, 360—363 (япон.)

Сообщение II см. РЖХим, 1956, 78549.

12151. **Спектрофотометрическое определение дифенила в обработанной дифенилом упаковочной бумаге для фруктов. Отбор проб многослойных упаковочных материалов. Альмин** (Spectrophotometric determination of biphenyl in treated fruit wrappers and a note on sempling of striped sheet materials. Almin Karl Erik), Svensk. papperstidn., 1956, 59, № 2, 44—50 (англ.; рез. швед., нем.)

Предложено 2 метода: 1) спектрофотометрии в УФ-области и 2) спектрофотометрии в ИК-области 1. Навеску бумаги суспендируют в определенном объеме циклогексана, экстрагируют встряхиванием, часть р-ра разбавляют так, чтобы оптич. плотность составляла 0,3—0,6 и спектрофотометрируют при 250 *мμ*. При содержании дифенила (I) в бумаге ~1% навеска составляет 100 *мг*, кол-во р-рителя 100 *мл*; 15 *мл* полученного р-ра разбавляют до 50 *мл*. Параллельно ведут опыт с необработанным I образцом бумаги. 2. Применяют метод Ноделя и Эльвина (Knodel L. R., Elvin E. J., Analyt. Chem., 1952, 24, 1824); рекомендуется пользоваться бо́льшими навесками; экстракцию ведут в аппарате Сокслета. Как правило, 10 *г* материала экстрагируют 100 *мл* CCl_4; при спектрофотометрировании употребляют кюветы 0,3 *мм*. Присутствующие в бумаге шлихта и масла не мешают измерениям при 14,34 μ. Метод спектрофотометрии в УФ-области является более точным, но требует проведения опыта с непропитанной бумагой, что не всегда возможно. При исследовании бумаги, на которую I был нанесен слоями, для отбора проб следует пользоваться спец. математич. ф-лами. Т. Леви

12152. **Анализ ошибок, наблюдаемых при количественном определении антрацена. I. Фунакубо, Мацумото, Танигути. II. Фунакубо, Мацумото** (ジエン法によるアントラセン定量値の誤差の解析・その1・船久保英一, 松本祐太郎, 谷口宏. その2.船保英一, 松船本祐太郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 4, 422—429; 429—436 (япон.)

12153. **Анализ концентратов димера циклопентадиена. Обзор существующих методов и описание масс-спектрометрического метода. Клеборн, Дейвис, Риве** (Analysis of cyclopentadiene dimer concentrates. Review of existing methods and description of mass spectrometer method. Claiborne E. B., Davis H. M., Rivet C. A., Jr), Analyt. Chem., 1956, 28, № 7, 1104—1106 (англ.)

Для выполнения масс-спектрометрич. анализа концентраты димера циклопентадиена деполимеризуют в специально сконструированной камере из боросиликатного стекла, соединенной с масс-спектрометром. Деполимеризация происходит при давлении 10^{-3} *мм* рт. ст. После выдержки в течение 2—5 мин. при 350—450° открывают затвор из расплавленного Ga (приводимой в действие магнитом) и образовавшиеся продукты поступают в масс-спектрометр. Для определения ин-

дивидуальных компонентов использованы следующие пики: циклопентадиен 65 и 66, изопрен 68; метилциклопентадиен 79 и 80; диметилциклопентадиен 94; ациклич. содимер циклопентадиена 134; дипентен 136; ациклич. содимер метилциклопентадиена 148. Т. Леви

12154. **Определение α-пинена и камфена методом инфракрасной спектроскопии.** **Такэсита, Китадзима** (赤外線吸收によるα-ピネン,カンフエンの定量. 竹下常一, 北島正榮), 工業化學雜誌, Kōrё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 6, 645—648 (япон.)

12155. **Определение β-пинена и трициклена методом инфракрасной спектроскопии.** **Такэсита, Китадзима** 赤外線吸收によるβ-ピネン,トリサイクレンの定量. 竹下常一北島正榮), 工業化學雜誌, Kōrё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 6, 648—649 (япон.)

См. пред. реф.

12156. **Количественное определение изомеров дихлорбензолов.** **Спрысков А. А., Ерыкалов Ю. Г.,** Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 492—494

После определения *п*-дихлорбензола (I) термич. методом, а *м*-дихлорбензола (II) разработанным авторами специально для II бромид-броматным методом, *о*-дихлорбензол (III) в смеси трех изомеров может быть определен по разности. После установления содержания I по точке застывания испытуемой смеси последнюю подвергают нитрованию и восстановлению для определения II бромированием. Навеску анализируемого в-ва (~1,5 *г*) смешивают с равным весом воды, прибавляют при охлаждении по каплям в течение 30 мин. 15 *г* HNO_3 (уд. в. 1,5), через 1/2 часа смесь выливают в 50 *мл* воды и продукт в делительной воронке отмывают до нейтр. р-ции промывной воды. Полученное нитросоединение смешивают в широкой пробирке с пришлифованной трубкой, служащей воздушным холодильником, с 6 *г* Zn-пыли, при охлаждении осторожно прибавляют 30—40 *мл* HCl (уд. в. 1,18) до полного растворения Zn-пыли и р-р кипятят на сетке 1 час. Горячий р-р выливают в 250—300 *мм* воды, фильтруют в мерную колбу емк. 500 *мл*, прибавляют 60 *мл* HCl (уд. в. 1,18), доводят до метки, отбирают 100 *мл* р-ра и титруют 0,1 н. р-ром $NaNO_2$ с тропеолином 00 в качестве индикатора, (узнают общее кол-во аминов, полученных нитрованием и восстановлением I—III) (S), отбирают еще 25 *мл* р-ра, прибавляют 0,1 н. KBr + $KBrO_3$ до отчетливого пожелтения р-ра, закрывают, оставляют на 30 мин., прибавляют 2 *г* KJ и через 5 мин. оттитровывают J_2 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала (узнают кол-во дихлоранилинов, образовавшихся из I и III) (S_2). Кол-во дихлоранилинов, образовавшихся из II $S_1 = S^{25}/_{100} - S_2$, отсюда содержание II в смеси в %: S_1 100 /S·100/25. Зная содержание I по точке застывания смеси, вычисляют по разности содержание III. Погрешность определения каждого изомера <1% от суммы изомеров. Описанный способ проверен на искусственно составленных смесях. Л. Горин

12157. **Новый метод анализа изомеров диалкилбензолов.** **Исмаилзаде И. Г., Мамедалиев Ю. Г., Мирзоева Ш., Зейналова Т., Абдуллаева Х. М.,** АзербССР элмләр Акад. хәбәрлари, Изв. АН АзССР, 1956, № 4, 25—31 (рез. азерб.)

Существующие хим. методы разделения диалкилзамещенных бензола неточны. Новый метод анализа диалкилзамещенных бензола основан на сравнении интенсивностей характерных рентгеновских диффракционных линий изомеров фталевой к-ты. Метод дает вполне удовлетворительные результаты. В. Сазанова

12158. **Полярографическое определение этилового спирта.** **Шмидт, Манц** (Der polarographische Nachweis von Äthylalkohol. **Schmidt O., Manz R.**), Klin. Wochenschr., 1955, **33**, № 35—36, 857—863 (нем.)

Полярографич. определение C_2H_5OH основано на его окислении до ацетальдегида (I), отделении I и полярографировании в присутствии $LiHSO_3$ и LiOH. 0,5 *мл* сыворотки или крови обрабатывают для разрушения белков 1 *мл* 3,3%-ной $HClO_4$ и центрифугируют. Во внешнюю камеру диффузионного прибора вводят 5 *мл* окислительной смеси (5 *г* $K_2Cr_2O_7$ + 0,5 *г* $CrCl_3$, дополняют 0,5 н. H_2SO_4 до 500 *мл*) и вносят 1 *мл* анализируемого р-ра, освобожденного от белка; во внутреннюю камеру помещают 2 *мл* 0,1 *M* $LiHSO_3$ (через р-р 9,234 *г* Li_2CO_3 в 500 *мл* воды пропускают на холоду SO_2, полученный из $NaHSO_3$ и разб. H_2SO_4, до насыщения). Прибор закрывают, содержимое внешней камеры перемешивают осторожным покачиванием; диффузия I продолжается 3 часа в термостате при 50±0,5°. Затем крышку снимают и после выравнивания т-ры через 1 час полярографируют. Внутреннюю камеру заполняют Hg (массивный электрод), к р-ру $LiHSO_3$ добавляют 1 *мл* 1 н. NaOH; измерения ведут в интервале от 0 до 3 *в*. Применяют гальванометр с чувствительностью 1 : 7—1 : 20. $E_{1/2}$ I составляет примерно 2,0 *в*. Высота волны зависит от величины pH, т-ры и времени. Присутствие CH_3OH не мешает. В биологич. материалах, освобожденных от белков, высшие спирты, как правило, не присутствуют. При определении C_2H_5OH в водн. р-рах разброс результатов соответствует примерно ±1%. Т. Леви

12159. **Плотность, коэффициент рефракции и вращение смесей активного амилового и изоамилового спиртов. Применение к анализу.** **Икэда, Кепнер, Уэбб** (Densities, refractive indices, and rotations of mixtures of active amyl and isoamyl alcohols. Application to analysis. **Ikeda Robert M., Kepner Richard E., Webb A. Dinsmoor**), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1335—1336 (англ.)

Состав смеси двух спиртов определяется по калибровочным кривым, в которых по оси абсцисс отложен состав, а по оси ординат определяемое свойство. Вращение плоскости поляризации линейно зависит от содержания активного амилового спирта. Значение плотности и коэфф. рефракции смесей не укладываются в линейную зависимость, откуда сделан вывод об отклонении смесей от идеальных р-ров. Наибольшее отклонение наблюдается при содержании в смеси 70% активного амилового спирта. Д. Васкевич

12160. **Дифференциация аминов.** **Лейси, Шемуэлл, Хаккаби** (Differentiation of amines. **Lacy Walter, Shemwell Ronald, Huckaby Jackie**), Proc. Louisiana Acad. Sci., 1956, **18**, 94—95 (англ.)

Для выявления быстрого, чувствительного и не требующего большого разнообразия реактивов метода дифференциации первичных, вторичных и третичных аминов проверено два известных метода, основанных на использовании бензолсульфохлорида (реактива Гинзберга) (I). 1-й метод (Cheronis, Entrikin. Semi-micro Qualitative Organic Analysis Crowell, New York, 1947) дал хорошие результаты для всех 30 испытанных аминов, тогда как 2-й метод (Ritter, J. Chem. Educ., 1952, **29**, 506) для некоторых аминов оказался непригодным. С использованием того же I разработан новый метод дифференциации аминов, дающий, однако, неудовлетворительные результаты для некоторых вторичных аминов. 4—5 капли амина растворяют в 1—2 *мл* пиридина, прибавляют 0,5 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, встряхивают, прибавляют 1 каплю I и снова встряхивают. Первичные амины дают окраску от бледно-желтой до

ярко-желтой, вторичные — от рыжевато-коричневой до темно-коричневой и третичные — от розовой до темно-красной. Химизм возникновения окрасок не выяснен. Л. Горин

12161. **Хроматография на бумаге некоторых производных гидразина.** Хинман (The chromatography of some hydrazine derivatives on paper. Hinman Richard L.), Analyt. chim. acta, 1956, 15, № 2, 125—128 (англ.; рез. нем., франц.)

Методом радиальной и восходящей хроматографии определены R_f ряда алкил-, моно- и диацилгидразинов (1,2-диформил-, 1,2-диацетил-, 1,2-дипропионил-, 1,2-дибутил-, 1,2-дибензоил-, 1,2-диформил-1,2-диметил, 1,2-диацетил-1,2-диметил-, 1-формил-2,2-диметил-, 1-ацетил-2,2-диметилгидразин, дисолянокислый гидразин, метилгидразин, сульфат, солянокислый 1,1-диметилгидразин, дисолянокислый 1-1-диметилгидразин, солянокислый триметилгидразин, дисолянокислый 1,2-диэтилгидразин); для ацилгидразинов лучшим р-рителем является верхний слой смеси изоамиловый спирт-CH_3COOH-H_2O (10 : 1,5 : 10 по объему), для алкилгидразинов — верхний слой смеси *н*-бутиловый спирт-CH_3COOH-H_2O (4 : 1 : 5 по объему). Лучший проявитель для обнаружения производных гидразина на хроматограмме — р-р солянокислого *p*-диметиламинобензальдегида; иногда пригодны аммиачный р-р $AgNO_3$ или нингидрин. Для сравнения определены R_f NH_4Cl и солянокислых метил- и диметиламина. А. Зозуля

12162. **Кулометрическое определение ароматических аминов в ацетонитриле.** Ханселман, Стрейли (Coulometric determination of aromatic amines in acetonitrile. Hanselman R. B., Streuli C. A.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 5, 916—917 (англ.)

Метод кулометрич. титрования аминов (РЖХим, 1957, 8594) применим для определения ароматич. аминов (АА) при условии добавления к анализируемому р-ру антиокислителя — гидрохинона, предотвращающего генерацию O_2, окисляющего АА до нетитруемых продуктов. Опыты вели с ранее описанным прибором; в качестве анода применяли спираль из Pt-проволоки. В качестве индикаторного электрода употребляли стеклянный электрод, в качестве электрода сравнения — систему Ag — AgCl. При опытах с пиридином (I) до выполнения титрования снимали кривую: зависимость время генерации — потенциал индикаторного электрода. Ионы H^+ образовывались в р-ре после точки перегиба. Затем добавляли раствор I (в 2 *мл* р-рителя ацетонитрила, содержащего 8 *г/л* $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ с добавкой 0,1 *г* гидрохинона); генерация H^+ продолжалась до прохождения кривой через точку перегиба. Второй участок кривой был использован для нахождения потенциала конечной точки (на 20 *мв* выше потенциала, соответствующего точке перегиба). При титровании анализируемого р-ра генерация H^+ продолжалась до выбранного потенциала конечной точки, затем стрелку прибора устанавливали на нуль, вводили анализируемый р-р и продолжали генерацию H^+ до того же значения потенциала. Метод дал достаточно точные результаты при определении 0,006—0,6 *мг* I и был проверен на ряде АА. Средняя погрешность в большинстве случаев $<2\%$. Т. Леви

12163. **Сульфирование и сульфокислоты ацидофобных соединений. XXVI. Применение диоксансульфотриоксида для определения ароматических аминов и альдегидов.** Терентьев А. П., Куплетская Н. Б., Андреева Э. В., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 881—884

Показана возможность использования р-ра SO_3 в диоксане для колич. определения аминных групп в ароматич. аминах. Если ароматич. амины имеют отрицательные заместители, то их определение невозможно. Разработан метод колич. определения ароматич. альдегидов с помощью диоксансульфотриоксида. Средняя точность метода от ± 3 до $\pm 5\%$. Сообщение XXV см. РЖХим, 1956, 78513. В. Сазанова

12164. **Применение метода определения влаги по Карлу Фишеру для анализа окислителей, восстановителей и аминов.** Юханссон (Application of Karl Fischer water method to oxidants, reductants and amines. Johansson Axel), Analyt. Chem., 1956, 28, № 7, 1166—1168 (англ.)

Модифицированный метод К. Фишера (Svensk Papperstidn., 1947, 50, 124), включающий употребление двух р-ров, содержащих пиридин, CH_3OH и SO_2 (р-р I) и J_2 и CH_3OH (р-р II), применен для анализа восстановителей (ВО), окислителей (ОК) и аминов (АМ). При анализе ВО пробу растворяют в $\sim$10 *мл* смеси CH_3OH-пиридин (1 : 1) и титруют р-ром II до перехода окраски в желтую. Затем добавляют определенное кол-во р-ра I и титруют до перехода окраски в коричневую. При расчете учитывают содержание воды в р-рах I и II. Для стандартизации определенный объем р-ра II прибавляют к водн. р-ру KJ и титруют р-ром $Na_2S_2O_3$. При стехиометрич. р-ции между J_2 и реагирующим с J_2 компонентом образца аликвотную часть пробы растворяют в смеси CH_3OH-пиридин и титруют р-ром II. Содержание воды определяют отдельно и вносят поправку на кол-во J_2, потребляемого образцом. В присутствии ОК для расчетов пользуются нормальностью р-ра II и вводят поправку на содержание воды в р-рителях и на J_2, образовавшийся при взаимодействии между J^- и ОК. Для многих ОК, напр. H_2O_2, требуется кислая среда: $H_2O_2 + 2H^+ + 2J^- = J_2 + H_2O$. В р-ре пиридина равновесие сдвигается влево, а основной р-цией является окисление SO_2 до SO_4^{2-}, и воду можно титровать без помех за счет ОК. В присутствии Cu^{2+} и Fe^{3+} необходимо вводить поправки. При достаточно большом соотношении между кол-вами р-ра I и АМ нейтр-ции АМ с большей основностью, чем у бензиламина ($\kappa = 2,4 \cdot 10^{-5}$) не требуется. При низком содержании воды рекомендуется добавить CH_3OOH (к 20 *мл* р-ра II добавляют 10 *мл* CH_3COOH, титруют до первой конечной точки, добавляют пробу и титруют снова до конечной точки). Попытки отыскать заменители для CH_3OH и пиридина (анилин, этаноламин, гексаметилентетрамин, ряд спиртов и гликолей) оказались безуспешными, так как полученные результаты были менее точными. Т. Леви

12165. **Капельная проба для различения хинолина и изохинолина.** Фейгль, Жентил, Эспер (Spot test procedures for differentiation of quinoline and isoquinoline. Feigl Fritz, Gentil Vicente, Oesper Ralph E.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 8, 1309—1310 (англ.)

Метод основан на образовании окрашенного осадка после окисления дигидрохинолина в кислой среде. К капле сильно подкисленного р-ра хинолина прибавляют 4—5 крупинок Zn, через 1—2 мин. отделяют непрореагировавший Zn и прибавляют каплю 1%-ного р-ра $CuSO_4$ и 20 *мг* твердого $K_2S_2O_8$. Через 1—2 мин. после перемешивания появляется осадок красно-коричневого цвета до желтого, максимум интенсивности окраски наступает через 3—4 мин.; открываемый минимум 20 γ хинолина. Такие же кол-ва изохинолина не дают окрашенного осадка. Р-цией с $K_2S_2O_8$ можно открывать 50 γ хинолина в смеси с 2000 γ изохинолина. При окислении бромной водой восстановленный р-р переносят на фильтровальную бумагу, которую выдерживают 30 сек. над бромной водой. Появляется красное или розовое пятно, которое становится палевым при высушивании. Окраска восстанавливается при повторном выдерживании над бромной водой. Открываемый минимум 2,5 γ хинолина. От таких же кол-в изохино-

лина образуется светло-желтое пятно. Аналогично хинолину реагируют метйодид и этийодид хинолина. Хинальдин с $K_2S_2O_8$ реагирует слабее (открываемый минимум 50 γ). Не дают р-ции акридин, 6-нитрохинолин, цинкофен, *м*-бромхинолиннитрат, 4-окси-7-хлорхинолин, 4-окси-7-хлорхинолин-3-карбоновая к-та, β-нафтохинолин. Д. Васкевич

12166. Идентификация регитина. Лоби (Identification of regitine. Laubie H.), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1953, **91**, 109 (франц.)

К 1 *мл* 0,1%-ного р-ра 2-*n*-толил-*м*-оксифениламинометилимидазола прибавляют 0,05 *мл* 1 *м* $NaNO_2$ и 0,05 *мл* HCl; после добавления изоамилового спирта появляется оранжево-желтая окраска. К 1 *мл* испытуемого р-ра прибавляют 0,05 *мл* 3%-ного р-ра $CuSO_4$ и 0,05 *мл* 3%-ной H_2O_2 и нагревают до кипения; появляется оранжево-красная окраска. К 1 *мл* испытуемого р-ра прибавляют 0,3 *мл* 5%-ного р-ра нитропруссида Na, 0,5 *мл* 1н. NaOH, перемешивают, добавляют 1 *г* $NaHCO_3$, тщательно встряхивают в течение нескольких мин. до выпадения фиолетового осадка; осадок растворяют в эфире, р-р встряхивают и фильтруют.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 1, 329. S. W. Goldstein

12167. Изменение реактива на производные иминазола. Лоби (Modification du réactif des dérivés iminazoliques. Laubie Henri), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1955, **93**, № 2, 67—70 (франц.)

Вместо ранее описанного реактива (см. пред. реф.) для определения производных иминазола предлагается смесь 5 *мл* 5%-ного нитропруссида Na и 5 *мл* H_2O_2 и 1 *г* $NaHCO_3$. Этот реактив действует на производные иминазола значительно быстрее ранее описанного. При добавлении 0,1—0,5 *мл* реактива к 1 *мл* анализируемого р-ра появляется сине-фиолетовая или фиолетовая окраска, становящаяся розово-фиолетовой после добавления равного объема спирта. Действующим началом в реактиве является соединение 2-валентного железа. Н. Полянский

12168. Быстрое определение карбонилсодержащих соединений в акрилонитриле. Мот, Оуэнс (Rapid determination of carbonyl content in acrylonitrile. Maute Robert L., Owens M. L., Jr), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1312—1314 (англ.)

Метод основан на определении кол-ва HCl, выделяющейся при взаимодействии солянокислого гидроксиламина (I) с карбонилсодержащими соединениями в среде CH_3OH. Титрование ведут 0,03 н. NaOH в CH_3OH с тимоловым синим до желтого окрашивания р-ра. Красное окрашивание, появляющееся сразу после прибавления I, указывает на присутствие ацетальдегида. Для его определения быстро ведут титрование точно через 1 мин. после прибавления реактива. Другие карбонилсодержащие соединения реагируют медленнее. Кол-во их находят по разности между общим содержанием этих соединений, найденным титрованием через 5 мин. после прибавления I, и содержанием ацетальдегида. Описанным методом определяется 0—0,2% карбонилсодержащих соединений. Точность метода для ацетальдегида ±0,003% при конц-иях 0—0,1%. Для кетонов с большим мол. весом или для смеси карбонилсодержащих соединений точность метода ±0,005%. Д. Васкевич

12169. Определение свободного формальдегида в смеси дициандиамида и формальдегида. Миока, Мацуи (ジシアンジアミドとホルムアルデヒド反應液中の未反應ホルムアルデヒドの定量について・宮岡宇一郎，松井武夫），工業化學雑誌，Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 8, 567—571 (япон.)

12170. Определение малых количеств ацетальдегида в водных растворах. Импи, Вердьер (The determination of small quantities of acetaldehyde in aqueous solutions. Impey N. R. M., Verdier E. T.), J. S. Afric. Chem. Inst., 1956, **9**, № 1, 51—54 (англ.; рез. африк.)

Проверены методы определения ацетальдегида и усовершенствован йодометрич. метод, основанный на р-ции образования альдегидо-бисульфитного соединения. 2 *мл* р-ра, содержащего ацетальдегид, нейтрализуют 0,1 н. р-ром NaOH, прибавляют 20 *мл* 25%-ного р-ра $NaHSO_3$ и оставляют в закрытом виде на 1,5 часа при комнатной т-ре. После 20—30-минутного охлаждения льдом из р-ра удаляют избыток $NaHSO_3$ добавлением р-ра J_2, содержащего в 1 *л* 20 *г* J_2 и 37 *г* KJ, и незначительный избыток J_2 оттитровывают 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Колбу с ее содержимым охлаждают льдом в течение 5 мин. и к р-ру добавляют 15 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$ для освобождения связанного $NaHSO_3$; последний немедленно оттитровывают 0,008 н. р-ром J_2. Для обеспечения полноты р-ции перед окончанием титрования добавляют 2 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3. Расхождение результатов анализа 1,5% при конц-ии ацетальдегида 0,2—0,5 *г/л*. Б. Товбин

12171. Спектрофотометрическое определение ацетона салицилальдегидным методом. Бернтссон (Spectrophotometric determination of acetone by the salicylaldehyde method. Berntsson Svante), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1337 (англ.)

Метод заключается в определении интенсивности окраски р-ра при взаимодействии с салициловым альдегидом в водно-щел. среде. К 2 *мл* 42,5%-ного р-ра NaOH прибавляют водн. р-ра ацетона, разбавляют водой до 25 *мл* и прибавляют из микробюретки 0,6 *мл* салицилового альдегида. Р-р встряхивают, прибавляют 20 *мл* р-ра NaOH и доводят до 50 *мл* водой. Погашение света становится постоянным через 2 часа и не меняется в течение многих часов. Экстинцию определяют при 474 *mμ*. Определение ведут в пределах конц-ий 0,00015—0,0028 ммоля. Ошибка определения 2%. Д. Васкевич

12172. Опыт амперометрического титрования альдегида 2,4-динитрофенилгидразином. Зобов Е. В., Ляликов Ю. С., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 459—462

При исследовании полярографич. свойств 2,4-динитрофенилгидразина (I) установлено, что на фоне H_2SO_4 I дает 2 волны с $E^1_{1/2}$ — 0,244 *в* и $E^2_{1/2}$ — 0,510 *в*. На фоне NH_4Cl потенциалы полуволн соответственно равны — 0,546 и — 0,808 *в*; на фоне NH_4OH — 0,566 и — 0,828 *в*. Бензальдегид (II) дает волну при потенциале — 1,0 *в*. Титрованием при — 0,7 *в* получают спрямленный участок и резкий подъем тока после эквивалентной точки. Получающийся остаточный ток (7 *μa*) постоянен и не влияет на результаты титрования. При титровании при наложенном потенциале 1,2—1,4 *в* по мере добавления I волна II уменьшается, а за эквивалентной точкой начинается подъем силы тока, соответствующий увеличению конц-ии I. Амперометрич. титрование проводят при — 0,7 *в* на фоне 0,05 н. 75%-ного спирт. р-ра H_2SO_4. К 5 *мл* фона добавляют спирт. р-р II и титруют р-ром I. Определение продолжается 11 мин. Средняя относительная ошибка 7,1% Предполагают, что метод применим и для других органич. соединений с карбонильной группой. М. Пасманик

12173. Хроматография на бумаге ароматических альдегидов в виде их семикарбазонов. Прилл, Фишер (Paper chromatography of aromatic aldehydes as their semicarbazone. Prill Edward A., Fisher Dorothy), Contribs Boyce Thompson Inst., 1956, **18**, № 7, 299—301 (англ.)

Семикарбазоны коричного и анисового альдегидов, пиперонала, ванилина и 3-этокси-4-оксибензальдегида разделялись на бумаге по известному способу (Way R. M., Gailey W. R., J Assoc. Offic. Agric. Che-

mists, 1951, 34, 726) с помощью 3 р-рителей: а) *н*-бутанола, насыщ. 2%-ным водн. р-ром NH_3; б) верхней фазы смеси *н*-бутанол : этанол : вода = 27 : 3 : 10; в) смеси *трет*-бутиловый спирт : метанол : вода = =4 : 5 : 1. Приведены значения R_f. После высушивания хроматограммы обрабатывались насыщ. р-ром 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н. HCl, образовались окрашенные 2,4-динитрофенилгидразоны соответствующих альдегидов. Смеси названных альдегидов можно разделить после обработки их эквимолекулярной смесью солянокислого семикарбазида и CH_3COONa в водно-спирт. р-ре. Метод может быть применен для анализа не только ароматич. альдегидов и кетонов, но и других альдегидов и кетонов, Д. Васкевич

12174. Косвенное титриметрическое определение карбонильной группы. Берка, Зыка (Nepřjmé odmérné stanovené karbohylove skupiny. Berka A., Zyka J.), Chem. listy, 1956, 50, № 5, 831—833 (чеш.)

Метод заключается в определении избытка осадителя 2,4-динитрофенилгидразина (I) титрованием 0,01 *M* р-ром хлорамина Т (II) в присутствии KBr. Исследуемый альдегид или кетон (2—10 *мг*) растворяют в 96%-ном спирте и осаждают 5—10 *мл* 0,01 *M* р-ра I. Через 12 час. осадок отфильтровывают (бумажный фильтр, «синяя лента») и промывают 20 *мл* 2 н. HCl. Фильтрат разбавляют вдвое, прибавляют 1—2 *г* KBr и непрореагировавший I титруют потенциометрич. способом титрованным р-ром II. Потенциал перегиба кривой титрования находится при 500 *мв*; изменение потенциала в конечной точке составляет ~250 *мв* для 0,05 *мл* II. Установлено, что 1 моль I взаимодействует с 2 молями II, однако механизм р-ции не изучен. При определении <1 *мг* используют 0,001 *M* р-ры обоих реактивов. Приведены примеры определений. Погрешность описанного метода не выходит за обычные аналитич. пределы, однако при навесках <1 *мг* результаты обычно завышены. J. Horáček

12175. Количественное определение ацетат-ионов в солях уксусной кислоты хроматографическим методом. Дарашкевич М. Л., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 22, 113—115

Для колич. определения CH_3COO^- в CH_3COONa, $(CH_3COO)_2Mg$, $(CH_3COO)_2Ca$, $(CH_3COO)_2Mn$, $(CH_3COO)_2Co$, $(CH_3COO)_2Zn$, $(CH_3COO)_3Cr$, $(CH_3COO)_2Cd$, $(CH_3COO)_2Cu$, $(CH_3COO)_2Pb$ и $(CH_3COO)_2Hg$ применен хроматографич. метод. Растворяют в воде навеску соли, взятую с таким расчетом, чтобы после разбавления до 100 или 200 *мл* получить 0,1 н. р-р. В некоторых случаях (напр., при растворении $(CH_3COO)_2Cu$) для предупреждения гидролиза к р-ру прибавляют 5—10 *мл* титрованного 0,1 н. HCl. Аликвотную часть р-ра (25 *мл*) пропускают через колонку с катионитом CDB-3, катионит промывают 100—150 *мл* дистилл. воды, свободной от CO_2, и элюат с промывными водами титруют 0,1 н. р-ром щелочи в присутствии фенолфталеина. Катионит после проведения 5—6 анализов регенерируют путем промывания 50 *мл* 10%-ного р-ра HCl с последующим промыванием водой до нейтр. р-ции. Приводятся сравнительные результаты определения CH_3COO^- методом элементарного микроанализа и хроматографич. методом. Л. Горин

12176. Определение высших жирных кислот C_7—C_{18}. Эрс (Estimation of the higher fatty acids C_7—C_{18}. Ayers Cora W.), Analyt. chim. acta, 1956, 15, № 1, 77—83 (англ.; рез. нем., франц.)

Метод основан на измерении оптической плотности метанольных р-ров медной или кобальтовой соли жирных к-т C_7—C_{18} при pH 8—10. Определение возможно для конц-ии соли Co 0,2—0,04 *M* и соли Cu 0,04—0,008 *M*; в указанном интервале соблюдается закон Бера. Определение ведут при длине волны 675 *мμ* для соли Cu и 525 *мμ* для соли Co. Возможно определение ненасыщ. к-т (напр. олеиновой) или смоляных к-т (напр. абиетиновой). Метод был применен для анализа гидролизатов сложных эфиров, продуктов омыления смол, а также косметических и текстильных эмульсий. Д. Васкевич

12177. Хроматографический метод определения олеиновой и линолевой кислот в присутствии насыщенных жирных кислот с прямой цепью. Кромби, Комбер, Ботман (A chromatographic method for the estimation of oleic and linoleic acids in the presence of straight-chain saturated fatty acids. Crombie W. Mary L., Comber R., Boatman S. C.), Nature, 1954, 174, № 4421, 181—182 (англ.)

Разделение олеиновой и линолевой к-т в присутствии насыщ. к-т от C_8 до C_{24} с прямой цепью производят описанным ранее методом (Howard G. A., Martin A. J. P., Biochem. J., 1950, 46, 532), измененным для к-т C_{10}—C_{18} (РЖХимБХ, 1956, 19306) и C_{16}—C_{24} (РЖХимБх, 1956, 15174). Для вымывания применяют смесь ацетона (I) с водой — от 45% (для к-т C_{10}) до 90% I (для к-т C_{24}). Выделенные к-ты титруют 0,01 н. спирт. р-ром KOH по бромтимоловому голубому. Титрованием к-т до пропускания их через колонку установлено влияние конц-ии неводн. р-рителя. Кривые титрования показывают, что переход окраски р-ра в зеленую (pH 6,8—7,0 в водн. р-ре), обычно принимаемый за конечную точку, не обеспечивает полной нейтр-ции в случае к-т с длинной цепью. Рекомендуется вести титрование до перехода окраски р-ра в сине-зеленую (pH 7,4 в водн. среде). Этим способом выделяют (после введения поправки на контрольный опыт) от 99,2 (капроновая к-та в 35%-ном I) до 95,4% (стеариновая к-та в 75%-ном I) к-т. Результаты, полученные после хроматографирования, подтверждают вышесказанное. Общее кол-во жирных к-т меняли в интервале от 2 до 50 *мг*. С помощью колонки размером 1,3×30 *см* линолевую и олеиновую к-ты можно разделить, но не отделить их от насыщ. к-т. Описанным методом определяют смеси: миристиновая + линолевая и пальмитиновая + олеиновая к-ты. Для определения насыщ. к-т ненасыщ. к-ты разрушают окислением щел. р-ром (РЖХим, 1955, 2316). После окисления выделяют 95—98% пальмитиновой и 90—96% миристиновой к-т. Для окисления употребляют 15—100 *мг* жирных к-т, хроматографируют аликвотную порцию 8—25 *мг*. М. Пасманик

12178. Применение ионных красителей в анализе.— (The use of ionic dyes in analysis.—), Chem. Prod., 1956, 19, № 7, 288—289 (англ.)

Р-ция между ионными красителями и ионными в-вами в р-ре (Auerbach, Ind. Engng Chem., Analyt., Ed., 1943, 15, 492) применена для анализа жирных к-т. Рекомендуется употреблять смеси пинацианола и бромбензола. Чувствительность р-ции зависит от pH; при pH 9 чувствительность соответствует 0,2 γ/*мл*; при более высоких значениях pH чувствительность снижается вследствие экстракции пинацианола в форме основания. В присутствии минер. к-т мыла жирных к-т почти не мешают, вследствие их почти полного гидролиза до к-ты. Алкилсульфаты и алкилсульфонаты определяют в присутствии 50—100-кратных кол-в мыл. В р-рах с pH 8,5 определяют сумму жирных к-т и алкилсульфатов; при титровании в кислом и щел. р-рах жирные к-ты определяют по разности. Т. Леви

12179. Цветные реакции на пировиноградную кислоту. Ямада, Масаи (Pvruvic acid(ピルビン酸)の呈色反應について·山田正一，正井成之)， 日本醸造協會雜誌， Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brewing, Japan. 1956, 51, № 3, 54—51 (япон.)

12180. Усовершенствованная капельная проба для обнаружения аскорбиновой кислоты в муке. Хей-

ден (An improved spot test for the detection of ascorbic acid in flour. Hayden K. J.), Analyst, 1956, **81**, № 963, 376—377 (англ.)

Реактив Таубера (Tauber H., Mikrochem. Mikrochim. acta, 1935, **17**, 111) модифицирован и использован для открытия ⩽10 γ/*мл* аскорбиновой к-ты (I). Для приготовления реактива 1 *г* $FeSO_4$ растворяют в 50 *мл* воды, добавляют 10 *мл* 85%-ной H_3PO_4, нагревают до кипения, прибавляют 1%-ный р-р $KMnO_4$ до слабо-розовой окраски, охлаждают, прибавляют 20%-ный р-р NaOH до неисчезающего помутнения, осветляют добавлением 10%-ной H_2SO_4, разбавляют до 100 *мл* и фильтруют; к фильтрату прибавляют р-р 0,5 *г* $K_3[Fe(CN)_6]$ в 100 *мл* воды. Реактив можно хранить ⩽3 месяцев. Пробу муки помещают на белый изразец, смачивают водой и наносят модифицированный реактив; в присутствии I через 1—2 мин. появляются ярко-синие пятна. Для колич. оценки пользуются образцами муки с известным содержанием I. Т. Леви

12181. **К определению циклобарбиталя и циклобарбиталькальция.** Хорш (Zur Bestimmung von Cyclobarbital und Cyclobarbital-Calcium. Horsch W.), Pharmazie, 1956, **11**, № 7, 458—460 (нем.)

Для определения циклогексенилэтилбарбитуровой к-ты (I) навеску I в 0,3 *г* растворяют при нагревании в 5 *мл* C_2H_5OH и при перемешивании добавляют смесь 5 *мл* 12%-ного р-ра Na_2CO_3 и 40 *мл* H_2O. Холодный прозрачный р-р титруют 0,1 н. р-ром $AgNO_3$ до помутнения. 1 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$ соответствует 0,02361 *г* I. При определении Са-соли I (II) к 0,3 *г* II добавляют 6 *мл* Na_2CO_3 и 20 *мл* H_2O. Нагревают на водяной бане до 50—60° и теплым фильтруют через влажный фильтр, дважды промывают смесью по 10 *мл* из равных частей C_2H_5OH и H_2O. Затем титруют, как указано выше. 1 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$ соответствует 0,02553 *г* II. Для броматометрич. определения II 0,35 *г* навески помещают в колбу для определения йодного числа, добавляют 5 *мл* разб. HCl и оставляют на 1/2 часа, периодически перемешивая. Добавляют 25 *мл* $CHCl_3$ и встряхивают до исчезновения твердых частиц. Добавляют 50 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$ и 5 *мл* 30%-ного р-ра KBr, колбу закрывают, наклоняют, чтобы Br перешел в органич. слой, и оставляют на 1/2 часа в темноте. Затем добавляют 10 *мл* р-ра KJ и выделившийся J_2 титруют р-ром $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала (добавляется в конце титрования) до обесцвечивания водн. и органич. фаз. Одновременно проводят контрольный опыт с 25 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$. При анализе таблеток, содержащих I или II, к 0,4 *г* измельченной пробы добавляют 8 *мл* Na_2CO_3 и 25 *мл* H_2O, нагревают на водяной бане до 50—60°, охлаждают, фильтруют и дважды промывают 10 *мл* воды с несколькими каплями р-ра Na_2CO_3. Фильтрат объединяют с промывными водами, добавляют 5 *мл* спирта и титруют 0,1 н. р-ром $AgNO_3$. Желтоватая или красноватая окраска от продуктов разложения II титрованию не мешает. М. Пасманик

12182. **Цветная реакция гексуроновых кислот с антроном.** Хелберт, Браун (Color reaction of hexuronic acids with anthrone. Helbert J. R., Brown K. D.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1098—1100 (англ.)

Изучено влияние различных факторов на цветную р-цию глюкуроновой (I) и галактуроновой (II) к-т с антроном (III) в среде 27,5 н. H_2SO_4. 4 *мл* р-ра III (р-р 0,16 *г* в 100 *мл* 27,5∓0,1 н. H_2SO_4) вносили в пробирки из боросиликатного стекла, добавляли 2 *мл* р-ра уроновых к-т в 27,5 н. H_2SO_4. Р-р нагревали на термостатированной водяной бане, охлаждали 3 мин. в холодной воде (4∓1°), выдерживали 20 час. при 23∓2° и фотометрировали при 540—550 *мμ* ($\lambda_{макс}$). Установлено, что максим. интенсивность окраски достигается через ~44 часа. Рекомендуется выдерживать смесь испытуемого р-ра с реактивом при ~100°. Оптич. плотность смесей I с глюкозой и II с галактозой подчиняется закону Бера и правилу аддитивности при всех конц-иях вплоть до ~400 γ в 6 *мл* р-ра. Установлено, что продолжительность хранения р-ра III (вплоть до 24 час.) не оказывает существенного влияния на интенсивность окраски в случае I и II. Продолжительность хранения I (вплоть до 24 час.) не влияет на интенсивность окраски, в то время как интенсивность окраски в случае II повышается после продолжительного хранения. Оптич. плотность окрашенных р-ров зависит от условий выполнения анализа, последовательности смешения, нагрева и т. д. При использовании описанных выше условий выполнения анализа среднеквадратичная погрешность определения I (нагрев 10 мин. при 100°) составляет 0,004, II (нагрев 25 мин. при 70°) 0,002. Т. Леви

12183. **Применение азотометрии. IX. Определение 2,4-динитрофенилгидразина. X. Определение карбонильных соединений. XI. Определение транс-π-оксокамфоры. XII. Использование реактива Несслера в азотометрии. XIII. Определение рибофлавина.** Ямагиси, Йокоо, Иноуэ (アゾトメトリーの應用. 第9.報 2,4-Dinitrophen hylhydrazineの定量.第10報・カルボニル化合物の定量・第11報・*Trans*-π-オキソカンフアーの定量・第12報・アゾトメトリーにおけるネスレル試薬の利用・第13報・Riboflavin の定量, 山岸正治, 横尾亮, 井上三郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 11, 1283; 1955, **75**, № 3, 351—353; № 11, 1383—1384; 1384—1386; 1386—1389 (япон.; рез. англ.)

IX. Метод основан на окислении 2,4-динитрофенилгидразина (I) при помощи J_2 и определении выделяющегося при этом N_2. 20—80 *мг* I растворяют в 100 *мл* 1 н. HCl или H_2SO_4. К 1 *мл* р-ра прибавляют 0,5 *мл* реактива J_2 (р-р 5 *г* J_2 и 20 *г* KJ в 20 *мл* воды, через который пропускают CO_2), перемешивают 1 мин. и оставляют на 30—40 мин. Кол-во выделившегося N_2 измеряют обычным путем. Воздух в измерительном аппарате вытесняют CO_2. Установлено, что из каждой молекулы I выделяется 1 молекула N_2. Исходя из мол. веса I, равного 198, содержание I в р-ре (x) определяют по ф-ле (в γ): $x = 198\ (N_2 - V_0)/22{,}4$. Л. Горецкий

X. При взаимодействии I в р-ре в 1 н. HCl с определенным кол-вом растворенного карбонильного соединения (II) образуется гидразон, и кол-во I до и после р-ции можно определить азотометрически. Разность между этими двумя величинами соответствует кол-ву II. Результаты, полученные по этому методу для нескольких II, хорошо совпадают с данными других методов. Л. Херсонская

XI. Определение *транс*-π-оксокамфоры (III) основано на отделении гидразона, образующегося при взаимодействии III с I, и измерении кол-ва III до и после р-ции азотометрич. методом.

XII. Метод определения альдегидов основан на азотометрич. оценке избытка реактива Несслера, не вступившего в реакцию с альдегидом. Описанный метод неприменим для определения ароматич. оксиальдегидов.

XIII. Рибофлавин определяют путем гидролиза в 1—2%-ном р-ре NaOH (5—15 мин.) и оценки кол-ва образующейся $Co(NH_2)_2$ азотометрич. методом с NaBrO. Сообщение VIII см. РЖХимБх, 1957, 2250. Т. Леви

12184. **Фотометрический метод открытия и определения некоторых соединений типа галоидангидридов и ангидридов кислот.** Марш, Нил (A colorimetric method for the detection and determination of certain acid halide and acid anhydride compounds. Marsh D. J., Neale E.), Chemistry and Industry, 1956, № 22, 494—495 (англ.)

При взаимодействии соединений, содержащих лабильный галоид (связанный с металлоидом), с H_2O_2 и ароматич. основанием типа бензидина в щел. среде развивается окраска. Метод применен для определения фторангидрида изопропилметилфосфиновой к-ты (зарин) (I), фторангидрида диизопропилфосфорной к-ты (II) и тетраэтилпирофосфата (III). Для определения I реактив готовят смешением р-ров А, В и С (см. ниже) в отношении 23 : 1 : 1. Р-р А готовят растворением 16 *г* KH_2PO_4 и 9 *г* KOH в воде; р-р разбавляют до 1 *л* и смешивают с 1 *л* ацетона, смесь хранят в темноте при 15—25° (ацетон очищают выдержкой над $KMnO_4$ в течение 2 недель); р-р В — 1%-ный р-р H_2O_2; р-р С готовят растворением 1,3 *г* хлоргидрата *о*-дианизидина в 100 *мл* воды. К 20 *мл* реактива после выдержки 30 мин. добавляют 0,2 *мл* р-ра I, разбавляют до 25 *мл* реактивом и через 10 мин. фотометрируют на фотометре Спеккера с фильтром № 601 и 1 *см* кюветой (р-р сравнения — реактив). Для построения калибровочной кривой употребляют р-р I в *изо*-C_3H_7OH. Для определения II и III употребляют реактив, состоящий из смеси А, В и С в отношении 23 : 3 : 1; фотометрируют, в случае II — через 30 мин., III — через 20 мин.; погрешность ±1%. Описанная р-ция применима для определения соединений, образующих перкислоты, окисляющие основания типа бензидина до окрашенных в-в.
Т. Леви

12185. Определение концентрации моноэтаноламина рефрактометром. Коган Ф., Холодильн. техника, 1956, № 1, 68—69

Метод основан на существовании линейной зависимости между конц-ией моноэтаноламина и показателем преломления. Преломление жидкости измеряют рефрактометром РЛ. Калибровочную кривую строят для 20°. При измерениях при другой т-ре вносят соответствующие поправки. Погрешность не превышает 0,1—0,2%.
В. Сазанова

12186. Определение 4-хлор-2-метилфеноксиуксусной кислоты в смеси хлорметилфеноксиуксусных кислот дифференциальным рефрактометрическим методом. Хилл (The determination of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid in MCPA by a differential refractometric method. Hill R.), Analyst, 1956, 81, № 963, 323—329 (англ.)

Для определения биологически активной 4-хлор-2-метилфеноксиуксусной к-ты (I) в смеси хлорметилфеноксиуксусных к-т, присутствующей в кол-ве 80—100%, предложен дифференциальный рефрактометрич. метод, основанный на сравнении показателей преломления насыщ. р-ра чистой I и р-ра образца. Навеску 5 *г* растворяют в 100 *мл* эфира, эфирный слой экстрагируют наполовину насыщ. р-ром $NaHCO_3$ (3×50 *мл*), объединенные водн. экстракции подкисляют H_2SO_4 и экстрагируют выделившиеся к-ты эфиром (3×50 *мл*). Объединенные органич. экстракты сушат над безводн. Na_2SO_4 и выпаривают досуха при 80—100° (30 мин.). Навеску высушенного остатка (1 *г*) растворяют в смеси *н*-бутилацетан-изооктан (60 : 40) и после выдержки при определенной т-ре (15°) используют для измерения. Разность в показателях преломления высушенного остатка и чистой I является мерой содержания примесей в образце. При опытах с синтетич. смесями погрешность отдельного определения менее ±1%.
Т. Леви

12187. Титрование ангидридов N-карбокси-α-аминокислот в неводном растворе. Баллард, Бамфорд, Уэймут (The titration of N-carboxy-α amino-acid anhydrides in non-aqueous solution. Ballard D. G. H., Bamford C. H., Weymouth F. J.), Analyst, 1956, 81, № 962, 305—308 (англ.)

При титровании ангидридов N-карбокси-α-аминокислот (I) CH_3ONa в неводн. р-ре (РЖХим, 1954, 48591) CH_3ONa может вести себя как катализатор полимеризации I, в частности, содержащих незамещ. группу NH. При изучении характера происходящих р-ций измеряли скорость выделения CO_2 при взаимодействии между CH_3ONa с ангидридом N-карбокси-γ-бензил-*l*-глутаминовой к-ты (II) в смеси 20% N-метилформамида и 80% диоксана при 25° по ранее описанному методу (РЖХим, 1955, 28711). Образующуюся при низкой конц-ии CH_3ONa к-ту титровали потенциометрически в среде спирта с Sb- и Hg_2Cl_2-электродами. Титрование I осуществляли 0,45 *M* р-ром CH_3ONa в среде C_6H_6-CH_3OH (1 : 1). Установлено, что р-ция между II и CH_3ONa происходит очень быстро, даже при низкой конц-ии CH_3ONa; кол-во выделяющейся CO_2 больше эквивалентного кол-ву CH_3ONa. Основной р-цией является р-ция образования полипептида. Образуется значительное кол-во к-т, что может привести к быстрому прекращению р-ции после превращения относительно небольшого кол-ва I. При высокой конц-ии CH_3ONa конечная степень превращения I ⩽ 100%, хотя часть CO_2 остается в р-ре в форме метилкарбоната Na. Полученные результаты показывают, что предложенным ранее методом (РЖХим, 1954, 48591) определяют кол-во выделенного CO_2. Величина титра зависит от кол-ва CO_2, удерживаемого в р-ре, от характера р-рителя, скорости добавления CH_3ONa и скорости перемешивания. Оптим. условия титрования: низкая конц-ия I (<0,05 *M*, 0,2—0,5 ммоля), применение среды, в которой хорошо растворяется CO_2 (10 *мл* этилацетата, $CHCl_3$, ацетона или эфира), быстрое добавление CH_3ONa (0,1 *M* р-р в смеси CH_3OH-C_6H_6, 1 : 1), применение тимолового синего в качестве индикатора, выполнение титрования в течение ⩽1 мин., отсутствие встряхивания, применение охлаждения. Возможно использование метода обратного титрования (с р-ром бензойной к-ты в CH_3OH).
Т. Леви

12188. О применимости метода восстановления для определения аминокислот с концевой карбоксильной группой в пептидах и белках. Грасман, Хёрман, Эндрес (Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Reduktionsmethode zur Bestimmung carboxylendständiger Aminosäuren in Peptiden und Proteinen. Graßmann Wolfgang, Hörmann Helmut, Endres Horst), Chem. Ber., 1955, 88, № 1, 102—117 (нем.)

Описаны методы получения производных динитрофенила (ДНФ) следующих аминоспиртов (I): ДНФ-1-глутаминдиол; .α, ε-ди-ДНФ-1-лизинол; ДНФ-*dl*-серинол; ДНФ-*dl*-2-амино-1-бутанол; N-ДНФ-β-*о*-ДНФ-диеноламиносукциндиальдегил (ди-ДНФ-еноласпарагиндиал). Для микро- и макроопределений аминокислот концевой карбоксильной группы этерифицированные пептиды восстанавливают при помощи $LiBH_4$, гидролизуют 2 н. HCl и получают желтые ДНФ I после р-ции с динитрофторбензолом (II). Избыток II удаляют добавлением аминокислоты (аланин) и отделяют ДНФ I экстрагированием эфиром в щел. среде. Для разделения смеси ДНФ I, II и ДНФ аминокислот применена колонка с силикагель-целитом (4 : 1) с использованием различных р-рителей. ДНФ-лейцин перемещается совместно с ДНФ-лейцинолом, в II вместе с ДНФ-валинолом. Для разделения этих пар применен электрофорез на бумаге в вероналовом буферном р-ре (pH 8,6) с последующим хроматографированием в колонке кизельгура; р-ритель — этилацетат, насыщ. Na_2HPO_4. Ионизированные примеси задерживаются на колонке; вытекающий р-р содержит ДНФ I. Для определения фракции ДНФ I фотометрируют на фотоколориметре Эппендорфа при 366 *мμ*. При хроматографировании на бумаге применяют смесь декалин-10%-ная CH_3COOH-изоамиловый спирт (9 : 6 : 6) и 2 ч. гликольмонохлоргидрина. На хроматограмме II идентифицируют по

обесцвечиванию пятна после его смачивания разб. к-той. Приведены значения R_f для ДНФ I при проявлении хроматограммы различными смесями р-рителей. Д. Сафронова

12189. **Капельная проба для открытия N-нитрозосоединений (нитрозаминов). Фейгль, Коста-Нету, Эспер** (Spot tests for detection of N-nitroso compounds (nitrosamines). Feigl Fritz, Costa Neto Claudio, Oesper Ralph E.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1311—1312 (англ.)

Метод основан на гидролизе N-нитрозосоединений до соответствующих NH-соединений и идентификации выделяющейся HNO_2 реактивом Грисса или сульфаминовой к-той ($>N-NO + H_2O \leftrightarrows > NH + HNO_2$). В микропробирку помещают 1 каплю реактива Грисса, 1 каплю HCl (1 : 1) и прибавляют 1 каплю испытуемого р-ра. После нагревания в водяной бане при наличии нитрозамина через несколько минут появляется красно-фиолетовое окрашивание разной интенсивности. Вместо реактива Грисса можно применять сульфаминовую к-ту и соль Ba($HNO_2 + NH_2SO_3H \rightarrow H_2SO_4 + H_2O + N_2$). Для этого в микропробирку помещают 1 каплю исследуемого р-ра и 1 каплю реактива (5 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и 5 *г* сульфаминовой к-ты растворяют в 100 *мл* смеси из равных объемов воды и диоксана; р-р готовят перед применением) и осторожно нагревают в теплой воде. Выпадающие осадок или муть указывают на присутствие N-нитрозаминов. Для выполнения сухой пробы смешивают в микропробирке 1 каплю или крупинку исследуемого в-ва с несколькими сантиграммами $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ или $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, накрывают микропробирку кусочком фильтровальной бумаги, наносят каплю реактива Грисса и нагревают на микрогорелке; красно-фиолетовое пятно указывает на присутствие N-нитрозосоединений. Открываемый минимум 0,5—15 γ в-ва. Д. Васкевич

12190. **Хроматография на бумаге 4,4′-диоксидифенилметана и его метилольных производных. Сэто, Одзаки, Хорнути** (4,4,-ジヒドロキシジフエニルメタンおよびそのメチロール化合物のペーパークロマトグラフイーについて. 瀬戸正二, 尾崎公一, 堀内光), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **538**, № 5, 382—384 (япон.)

Непосредственным сравнением положения и окраски пятен установлено, что 6 пятен, наблюдаемых при хроматографии на бумаге в-ва, полученного обработкой 4,4′-диоксидифенилметана HCHO в присутствии щелочи, при употреблении в качестве проявителя смеси C_6H_6-CH_3COOH-H_2O и опрыскивании *п*-нитроанилиндиазонием соответствуют 4-(4′-нитрофенилазо)-фенолу (т. пл. 213°), 4-(4′-нитрофенилазо)-2-метилолфенолу (т. пл. 161,5°), 4-(4′-нитрофенилазо)-2,6-диметилолфенолу (т. пл. 147°), 4,4′-диоксидифенилметан-3,3′-диальдегиду (т. пл. 143—144°) и 4,4′-диокси-3,3′-диметилолдифенилметану (т. пл. 173°).

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 14584. Katsya Inouje.

12191. **Спектрофотометрическое определение 2,4-диоксо-3,3-диэтилтетрагидропиридина. Прибилла** (Die spektrophotometrische Bestimmung des 2,4-dioxo-3,3-diaethyl-tetrahydropyridins. Pribilla O.), Aizneimitbel-Forsch., 1956, **6**, № 9, 138—142 (нем.; рез. англ.)

2,4-Диоксо-3,3-диэтилтетрагидропиридин (перзедон) (I) в р-ре в $CHCl_3$ имеет максимум светопоглощения при 296 *мμ*. Изучение светопоглощения I в различных р-рителях показало значительное влияние pH на положение максимума. В водн.-щел. среде максимум сдвигается в сторону бóльших длин волн. При pH 8,4 наблюдается 2 максимума (при 305 и 360 *мμ*), при pH 12 пик при 305 *мμ* исчезает. Аналогично изменяется светопоглощение I в спирт. среде; в среде фосфатного и боратного буферных р-ров описанное изменение максимума (объясняемое кето-энольной таутомерией, свойственной хим. структуре молекулы I) не имеет места. Для определения I pH р-ра в $CHCl_3$ доводят фосфатным буфером до 6, фильтруют органич. слой, в случае необходимости разбавляют его $CHCl_3$ и спектрофотометрируют при 296 *мμ*. Закон Бера выполняется в широком интервале конц-ий. Описанный метод применен для определения I в таблетках, крови, моче и различных органах. Т. Леви

12192. **Идентификация солей S-бензилтиоурония на основе данных порошкового рентгеноструктурного анализа. Морита, Майлс** (Identification of S-benzylthiuronium salts from X-ray powder diffraction patterns. Morita Hirokazu, Miles Norman M.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1081—1083 (англ.)

Производные тиурония получали в основном по ранее описанному методу (Vogel J. A., Textbook of Practical Organic Chemistry N. Y., 1951, Longmans, Green, p. 359), но в некоторых случаях к-ты растворяли до нейтр-ции 1 н. NaOH в 15—20 *мл* C_2H_5OH. Кристаллич. продукты перекристаллизовывали из C_2H_5OH, диоксана, этилацетата или метилцеллосольва. Р-ры смесей готовили растворением навесок к-т в соответствующих р-рителях, нейтр-цией щелочью и смешением с охлажд. водн. р-рами, содержащими эквив. кол-во хлорида S-бензилтиоурония (I). Диффракционные картины получали при помощи диффрактометра Норелко. Наилучшая рассеивающая способность была достигнута при использовании излучения Co (Fe-фильтр), Kα 1,7889A при 45 *кет* и 10 *ма*. Приведены межплоскостные расстояния и соотношения интенсивностей для S-бензилтиоуронатог ряда алифатич. к-т (муравьиной, уксусной, пропионовой, *н*-масляной, *изо*-масляной, *н*-валериановой, *изо*-валериановой, капроновой, лауриновой, миристиновой, стеариновой и бегеновой) и полифункциональных солей S-бензилтиоурония (соли щавелевой, адипиновой, глутаровой, бензойной, салициловой, *м*- и *п*-оксибензойных к-т, 2,4-динитрофенильного производного α- и β-аланина, бензолсульфокислоты, фениларсиновой и фенилфосфиновой к-т) и производных смесей к-т. Полученные данные подтверждают применимость порошкового рентгеноструктурного анализа для идентификации ряда органич. соединений; возможно отличить структурные изомеры. Для качеств. анализа смесей некоторых к-т (в р-ре) метод неприменим, межплоскостные расстояния для двухкомпонентных смесей к-т (миристиновая-лауриновая и валериановая-капроновая) значительно отличаются от таковых для чистых компонентов. Т. Леви

12193. **Определение дименгидрината путем титрования в неводной среде. Мёленхофф, Сонсбек** (De bepaling van dimenhydrinate door titratie in watervrig milieu. Meulenhoff J., Sonsbeek J. J. M. van), Pharmac. weekbl., 1956, **91**, № 13, 453—461 (голл.; рез. англ.)

Навеску дименгидрината (I) 0,75 *г* растворяют при нагревании в 40 *мл* CH_3COOH (или на холоду в 40 *мл* $CHCl_3$), добавляют 3 капли 0,5%-ного р-ра α-нафтолбензеина и титруют 0,1 н. р-ром $HClO_4$. 1 *мл* 0,1 н. $HClO_4$ эквивалентен 25,54 *мг* дифенгидралина или 47,00 *мг* I. Для определения 8-хлортеофиллина навеску I 0,75 *г* растворяют на холоду в 30 *мл* пиридина (или 40 *мл* $CHCl_3$), добавляют 4 капли 0,1%-ного р-ра тимолового синего и титруют 0,1 н. р-ром CH_3ONa. 1 *мл* 0,1 н. CH_3ONa эквивалентен 21,46 *мг* 8-хлортеофиллина или 47,00 *мг* I. При анализе таблеток последние измельчают, встряхивают с $CHCl_3$ (на 1,5 *г* I 100 *г* $CHCl_3$), фильтруют и далее ведут анализ, как описано выше. Т. Леви

12194. Спектрофотометрическое определение и идентификация моносахаридов. Фромхаген (Spectrophotometric assay and identification of monosaccharides. Frommhagen Laurence H.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1202—1204 (англ.)

Метод определения моносахаридов (I) основан на спектрофотометрич. оценке скорости окисления I периодатом. 1 *мл* испытуемого р-ра (≤20 γ I) вносят в 5 *мл* 10^{-4} *М* р-ра $NaJO_4$. При построении калибровочной кривой или при анализе р-ров, содержащих только один I, оптич. плотность (ОП) контрольного р-ра принимают за соответствующую нулевому времени; в присутствии других органич. в-в ОП измеряют немедленно после добавления пробы к реактиву. ОП измеряют при 227 *мμ*, и ширине щели 0,8—1,2 *мм*, через 3 часа. Построены калибровочные кривые для 10 моносахаридов (*d*-глюкоза, *d*-галактоза, *d*-манноза, *d*-рибоза, *d*-2-дезоксирибоза, *l*-фукоза, *l*-сорбаза, *d*-сорбит, *d*-фруктоза, *d*-глюкозамин), характеризующие зависимость между ОП и конц-ией I, которые для 3-часового периода времени линейны в интервале 1—10 γ для одних I (рибоза) или 1—20 γ для других I (глюкоза). Отклонения значений ОП от среднего составляют ±0,004. Для идентификации I измеряют ОП через 3 часа и через 25 час.; из 10 указанных I даже те I, которые характеризуются одинаковыми кривыми периодатного окисления для 3-часового интервала, дают отличающиеся кривые для 25-часового интервала. Фукоза и манноза дают сходные значения ОП. Описанный метод применим для идентификации компонентов вытекающих р-ров при хроматографич. анализе

Т. Леви

12195. Анализ смесей *d*-глюкозы и *d*-маннозы путем электрофореза на бумаге. Бригс, Гарнер, Монтгомери, Смит (Analysis of mixtures of D-glucose and D-mannose by paper electrophoresis. Briggs D. R., Garner E. F., Montgomery Rex, Smith Fred), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1333—1335 (англ.)

Для разделения смесей с большим преобладанием *d*-глюкозы применен метод электрофореза на бумаге при напряжении до 1500 *в* и силе тока до 300 *ма*. Разделение продолжается 3,5 часа, после чего бумагу высушивают, хроматограмму проявляют при 120—130° трихлорацетатом *n*-анизидина до желто-коричневой окраски пятен. Из окрашенных зон соответствующий сахар экстрагируется водой и определяется колориметрически с фенолсульфокислотой. Электрофорез на бумаге сокращает продолжительность разделения до 10 раз по сравнению с обычной хроматографией на бумаге. Приведены фотография и схемы аппаратуры.

Д. Васкевич

12196. Количественная хроматография на бумаге метилированных альдоз. Улучшенный фотометрический метод с применением анилин-*о*-бифталата. Шефер, Ван-Клив (Quantitative paper chromatography of methylated aldose sugars. Improved colorimetric method using aniline hydrogen phtalate. Schaefer W. C., Van Cleve J. W.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1290—1293 (англ.)

Каплю (~1 *μл*) пробы разделяют на бумаге ватман № 1 азеотропной смесью метилэтилкетона и воды, содержащей 1 об. % водн. конц. р-ра NH_4OH, до достижения фронтом длины ~35 *см*. Бумагу разрезают на куски, содержащие различные компоненты, и элюируют их CH_3OH, к которому добавлено 0,9% диметилового эфира тетраэтиленгликоля (2,5,8,11,14-пентаоксипентадекан). Элюат или его аликвотную часть смешивают с 1 *мл* реактива (2,410%±0,006%-ный р-р кристаллич. анилин-*о*-бифталата в CH_3OH) и CH_3OH испаряют в вакууме при 30°. Оставшуюся жидкость нагревают 35 мин. при 95° для метиловых эфиров альдогексоз и до 90° для метиловых эфиров альдопентоз. Быстро охлаждают до комнатной т-ры. Маленькую красно-коричневую каплю продукта р-ции растворяют в 10 *мл* 95%-ного спирта и определяют экстинкцию на спектрофотометре при 415 *мμ* для метилированной альдогексозы и при 460 *мμ* для метилированной альдопентозы через 30 мин. после прибавления реактивов. Наибольшая точность определения наблюдается при содержании 90—200 γ метилированной глюкозы.

Д. Васкевич

12197. Определение активности полифенолоксидазы при помощи вращающегося платинового электрода. Инграм (Determination of polyphenol oxidase activity by rotating platinum electrode. Ingraham Lloyd L.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1177—1179 (англ.)

Для определения активности полифенолоксидазы при различных конц-иях аскорбиновой к-ты (I) предложено пользоваться вращающимся Pt-электродом, с помощью которого можно измерить кол-во O_2, потребляемого для окисления I. Ячейку (емк. 5 *мл*) заполняют р-ром, 0,02 *М* по лимонной к-те, 0,04 *М* по Na_2HPO_4 и 2—3 *М* по I. Р-р насыщен воздухом, pH р-ра составляет 5,5. I добавляют для предотвращения образования *о*-хинона. Энзим (обычно ~0,2 *мл*) вводят в ячейку шприцем и регистрируют зависимость между кол-вом потребляемого O_2 и временем. Затем вводят субстрат (пирокатехин) и регистрируют кол-во потребляемого O_2 для системы, катализируемой полифенолоксидазой.

Т. Леви

12198. Определение пентозанов. Часть I. Применение метода спектрофотометрии в УФ-области для определения фурфурола и 5-оксиметилфурфурола в дистиллатах от отгонки по Толленсу. Бетге (Determination of pentosans. Part I. UV-Spectrophotometric method for determination of furfural and 5-hydroxymethylfurfural in distrillates after Tollens distillation. Bethge Per Olof), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 10, 372—376 (англ.; рез. швед., нем.)

Фурфурол (I) и 5-оксиметилфурфурол (II) не поглощают в видимой области спектра, но имеют характерные максимумы в УФ-области. Основной максимум для I наблюдается при 2775, а для II при 2845—2855 Å. При 2775 молярный коэфф. экстинкции для I и II соответственно равны $(1{,}29\pm0{,}01)\cdot10^4$ и $(1{,}50\pm0{,}01)\cdot10^4$ (при 25±1°, в 1-*см* кварцевой кювете). Для разделения I и II применен метод Крэга (Hecker E., Verteilungsverfahren in Laboratorium, Weinheim, 1955). В качестве подвижного р-рителя употребляли 13,15%-ную HCl, в качестве неподвижного р-рителя $CHCl_3$. В каждой пробирке находилось по 25 *мл* каждой фазы; разделение заканчивали, когда подвижная фаза поступала в последнюю пробирку. Обе фазы из каждой пробирки разбавляли C_2H_5OH до 100 *мл* и измеряли уд. поглощение р-ров, пользуясь в качестве р-ра сравнения смесью $HCl = CHCl_3 = C_2H_5OH$. Для опытов употребляли дистиллаты, полученные по способу CCA_4 (Svensk Papperstidn., 1941, **44**, 267). Строили кривые зависимости: номер пробирки — уд. поглощение при 2775 Å. Первый максимум отвечал I, второй II. Поглощение р-ров в пробирках 0—7 вызывается I, в пробирках 15—23 II. Установлено, что коэфф. распределения K_I и K_{II} равны соответственно 16,04±0,46 и 0,243±0,012 и не зависят от конц-ии I и II. Можно также пользоваться методом, основанным на обычной экстракции: пробы перед экстракцией разбавляют 13,15%-ной HCl. Часть полученного р-ра перед измерением уд. поглощения разбавляют, другую порцию р-ра встряхивают с $CHCl_3$, не содержащим C_2H_5OH. Органич. фазу отбрасывают и измеряют уд. поглощение водн. фазы.

Полученные обоими методами результаты показывают, что конц-ия II не зависит от содержания пентозанов в образце и, примерно, равна для образцов пульпы и древесины. Описанные методы применимы для исследовательских работ, но не для серийных анализов. Т. Леви

12199. **Удаление силикатов из растворов сахара (изомальтоза и изомальтотриоза). Д ж о н с, Д и м л е р, У а й з** (Removal of silicates from solutions of sugars such as isomaltose and isomaltotriose. J o n e s R. W., D i m l e r R. J., W i s e C. S.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1352—1353 (англ.)

Отделение изомальтозы и изомальтотриозы из силикатов и других ионизирующих в-в производится последовательно на 2 колонках (длина 49, диам. 4,5 *см*), наполненных специально подготовленными смолами (дауэкс-50 (400 *мл*) и дуолит А-4 (300 *мл*)). Через колонки пропускают 50 *мл* исследуемого р-ра; элюирование производят водой; полноту извлечения проверяют пробой с антроном. Силикаты извлекают промыванием избытком 1%-ного р-ра HF. Содержание их определяют фотометрически в виде кремнемолибдатного комплекса. Приводится режим регенерации адсорбента. Д. Васкевич

12200. **Идентификация алкалоидов и других лекарств с основными свойствами методом распределительной хроматографии на бумаге. Г о л ь д б а у м, К а з я к** (Identification of alkaloids and other basic drugs by paper partition chromatography. G o l d b a u m Leo R., K a z y a k Leo), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1289—1290 (англ.)

Метод основан на определении значения R*f* при 4 значениях pH (3,0; 5,0; 6,5; 7,5). Одновременно определяется отношение движения р-ра кодеина в том же р-рителе к движению определяемого в-ва. Это отношение воспроизводится лучше, чем значение R*f*, и меньше зависит от т-ры, влажности и р-рителя. Разделение ведут на бумаге ватман № 2 с *н*-бутиловым спиртом в течение 15 час. Хроматограмму проявляют йодплатиновой к-той, вырезают соответствующие места и разрушают комплекс, встряхивая бумагу с р-ром Na_2SO_4 в полунасыщ. р-ре Na_3BO_3 при pH 9,5. Извлекают свободное основание подходящим р-рителем, разделяют и определяют в-во любым уже известным способом. Таким методом можно открыть 50—100γ в-ва. При просматривании бумаги после разделения в УФ-лучах (255 *мμ*) по флуоресценции можно определить 1—10γ в-ва. Приведены значения R*f* для 44 в-в. Д. Васкевич

12201. **Алкалоиды спорыньи. III. Качественное и количественное определение водорастворимых алкалоидов методом хроматографии на бумаге. М а ц е к, С е м о н с к и й, В а н е ч е к, З и к а н, Ч е р н ы й. IV. Определение алкалоидов в отдельных образованиях методом хроматографии на бумаге. М а ц е к, В а н е ч е к** (Mutterkornalkaloide. III. Qualitative und quantitative Bewertung von wasserlöslichen Alkaloiden mittels Papierchromatographie. M a c e k K., S e m o n s k y M., V a n ě č e k S., Z i k á n V., Č e r n y A. IV. Bewertung von Alkaloiden in einzelnen Sklerotien mittels Papierchromatographie. M a c e k K., V a n ě č e k S.), Pharmazie, 1954, **9**, № 9, 752—754; 1955, **10**, № 7, 422—429 (нем.)

III. Водорастворимые алкалоиды спорыньи (АС) эргобазин (I), эргобазинин (II), метилэргобазин (III), метилэргобазинин (IV), лизергиновая (V) и изолизергиновая (VI) к-ты хроматографируют на бумаге, пропитанной формальдегидом, применяя проявитель $CHCl_3$, и идентифицируют по голубой флуоресценции в УФ-свете. V, VI, I и III разделяют хроматографией на протекание (∼15 час.). Для колич. определения хроматограммы АС разрезают и обрабатывают смесью 1,5 *мл* винной к-ты и 3 *мл* реактива *п*-диметиламинбензальдегида (VII) (0,2 *г* VII растворяют в 35 *мл* воды и 65 *мл* конц. H_2SO_4 и добавляют 2 капли 5%-ного р-ра $FeCl_3$). Элюат фильтруют и фотометрируют. Окраска подчиняется закону Бера при конц-иях АС 20—100 γ. Точность ±5%. Н. Чудинова

IV. Определение АС, принадлежащих к группам эрготамина и эрготоксина в целых образованиях или их частях заключает 4 операции: обезжиривание образца, экстракцию АС, хроматографию на бумаге экстракта и собственно определение. Образец обезжиривают петр. эфиром (т. кип. <50°) 4—8 час. в микроэксикаторе после истирания с 5-кратным кол-вом кварцевого песка, затем экстрагируют АС диэтиловым эфиром путем настаивания или перколяции. Экстракт хроматографируют на полосах фильтровальной бумаги, пропитанной формамидом, длиной 55—60 *см*. Проявитель при первом проявлении (6—7 час.) — смесь C_6H_6-бензин (6 : 4), проявитель при втором проявлении (15 час.) — $CHCl_3$. При первом проявлении разделяются водорастворимые АС, а водонерастворимые АС остаются неподвижными. При втором проявлении водорастворимые I вымываются, а водонерастворимые АС разделяются. Качеств. и полуколич. определение разделенных АС производят, изучая хроматограмму в УФ-свете, путем сравнения с контрольной (1, 5, 10 и 20 γ) эргокорнина, эргокристина, эргокриптина, эрготамина, эрготаминина, эргозина, I, II, V и VI. Общее колич. определение производят колориметрич. методом с помощью VII. В большинстве случаев обе группы АС сопутствуют друг другу. Обнаружен новый АС, принадлежащий к группе водорастворимых АС. Он дает на хроматограмме пятно, флуоресцирующее в УФ-свете синим светом. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 8612. А. Горюнов

12202. **Определение микроколичеств алкалоидов амперометрическим методом. I. Титрование стрихнина в водном растворе кремневольфрамовой кислотой. II. Титрование азотнокислого стрихнина в солянокислом растворе кремневольфрамовой кислотой. III. Титрование сернокислого хинина, этилкарбоната хинина и солянокислого хинина в солянокислом растворе кремневольфрамовой кислотой. IV. Титрование атропина, бруцина, антипирина, папаверина, вератрина и кокаина в солянокислом растворе кремневольфрамовой кислотой. О г а в а** (電流滴定法による微量アルカロイドの定量.第1報.水溶液中における硝酸ストリキニーネのケイタングステン酸による微量電流滴定法.第2報.鹽酸酸性溶液中における微量硝酸ストリキニーネのケイタングステン酸による電流滴定法.第3報.鹽酸酸性溶液中における微量硫酸キニーネ，エチル炭酸キニーネおよび鹽酸キニーネのケイタングステン酸による電流滴定法.第4報.鹽酸酸性溶液中における微量アトロピソン,ブルシン,アンチピリン，パパベリン，ベラトリンおよびコカインのケイタングステン酸による電流滴定法.小川忠彦),日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 7, 739—744; 1956, **77**, № 4, 535—542 (япон.)

12203. **Фармацевтический анализ с использованием полярографии. XII. XIII. Определение синоменина и диоксикодеинона. XIV. Алкалоиды группы опия бензилизохинолинового типа. XV. Анализ стимуляторов нервной системы (пропамин и метилпропамин). М а ц у м о т о** (ポーラログラフイーによる薬品分析の研究. 第12, 13 報. シノメニン及びジヒドロオキシコデイノンの定量法. 第14報, ベンチルイソヒノリン型阿片副アルカロイドについて. 第15報. 覺せい劑（プロパミン，メチルプロパミン） の定量法. 松本和夫)，藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc., Japan, 1955, 75, № 8, 1003—1006; 1006—1009; 949—953 (япон.; рез. англ.)

XII, XIII. Продукты окисления морфина, в которых в положении 9 имеется карбонильная группа, напр.

морфинон, кодеинон и тебаинон, могут быть легко восстановлены на капельном Hg-электроде. Изучено колич. определение синоменина (оптич. изомер 7-метокситебаинона) и диоксикодеинона, выпускаемых на рынок. В интервале конц-ий 5 10^{-3}—10^{-5} *M*, для указанных соединений, в буферном р-ре Мак-Илвейна с pH 5, содержащем 0,1 н. KCl, установлена линейная зависимость между величиной диффузионного тока и конц-ией. Описанный метод применен для колич. анализа различных препаратов. Т. Леви

XIV. Алкалоиды группы морфина бензилизохинолинового типа могут быть разделены на 2 группы в зависимости от полярографически активных групп; обе группы имеют сопряженную двойную связь у карбонильной группы. Первая группа имеет альдегидную группу в положении 1 (котарнин), вторая — карбонильную группу в положении 9 (нарцеин, папаверальдин). Первая группа может быть разделена на три класса: альдегидный, карбинольный и аммонийный (берберин, гидрастинин). Показано, что все 3 класса как в форме солей, так и свободных оснований ведут себя как альдегиды в р-ре электролита и восстанавливаются во всех интервалах pH. Во второй группе во всех интервалах pH восстанавливается карбонильная группа, находящаяся в положении 9. Котарнин, нарцеин и папаверальдин восстанавливаются; наркотин, гноскопин, гидрокотарнин, кодамин, криптопин, лауданидин, лауданин, лауданозин и папаверин не восстанавливаются.

XV. Метилпропамин (I) и пропамин легко и количественно нитруются KNO_3 и конц. H_2SO_4. Изучены условия нитрования, экстракции и определения нитрованных соединений методом полярографии. К 0,1—3 *мг* I добавляют 1 *мл* нитрующего агента (р-р 1 *г* KNO_3 в 10 *мл* конц. H_2SO_4), нагревают 5 мин. на водяной бане, охлаждают, приливают 10 *мл* воды и 10 *мл* 30%-ного NH_4OH. После перемешивания смесь охлаждают и экстрагируют 3 порциями $CHCl_3$ по 20 *мл*. Органич. слой фильтруют через сухой фильтр, промывают $CHCl_3$ и выпаривают фильтрат. Остаток растворяют в 2 *мл* ацетона, добавляют 0,5 *мл* 1 н. KCl и 2,5 *мл* буферного р-ра Мак-Илвейна с pH 5 и полярографируют р-р обычным методом от 0 до —1,2 *в*. М. Пасманик

12204. Титрование лекарственных препаратов и химикатов в неводных растворах. V. Определение метиловых производных ксантина и их приготовление в безводной уксусной кислоте. К а с и м а. VI. Определение морфина, его производных и их кислых солей в безводной уксусной кислоте. К а с и м а, А с а х и н а, С и у т и. VII. Определение антигистаминовых препаратов (производных диметиламиноэтана) и их основности в безводной уксусной кислоте. К а с и м а. VIII. Определение алкалоидов тропана в безводной уксусной кислоте. К а с и м а, А с а х и н а, С и у т и. IX. Определение производных 1-фенил-2-аминопропана в безводной уксусной кислоте. К а с и м а. X. Влияние кислотных радикалов солей органических оснований и неорганических или органических кислот на титрование в среде безводной уксусной кислоты. К а с и м а, К а н о (非水溶液定滴定による醫藥品の定量. 第5報. 冰酢酸を溶媒とするメチルキサンチン類及びそれらを含む醫藥品の定量. 鹿島哲. 第6報. 冰酢酸を溶媒とするモルヒネ類の滴定, 鹿島哲, 朝比奈晴世, 志々賢彦. 第7報. 冰酢酸を溶媒とする抗ヒスタミン劑(ジメチルアミノエタン誘導體)の滴定とその鹽基性について. 鹿島哲. 第8報. 冰酢酸を溶媒とするトロパンアルカロイドの滴定. 鹿島哲, 朝比奈清世, 志内賢彦. 第9報. 冰酢酸を溶媒とするエフエドリン類(1-フエニル-2-アミノプロパン誘導體)の滴定. 鹿島哲. 第10報. 冰酢酸を溶媒とする有機鹽基無機及び有機酸との鹽の滴定に及ぼす酸の影響について. 鹿島哲, 加納宏一郎), **藥學雜誌**, Якугаку дзасси, K. Pharmmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 10, 1078—1080; 1955, **75**, № 3, 329—332; 332—335; № 5, 586—588; № 9, 1112—1114; 1956, **76**, № 1, 50—53 (япон.; рез. англ.)

V. Теофиллин (I), теобромин (II) и кофеин (III) (в 1-молярных эквивалентах) можно потенциометрически титровать $HClO_4$ в р-ре безводн. CH_3COOH при использовании стеклянных и Hg_2Cl_2-электродов. Погрешность определения 0,4%. I и II титруются как к-ты в безводн. щел. р-ре; III не титруется. Судя по кривой титрования, основности I и II сходны; основность II меньше. Метилпроизводные ксантина титруются как основания вследствие основности N в положении 9 в пуриновом ядре. При титровании смеси III и бензоата Na или салицилата Na наблюдаются две точки нейтр-ции. По первой точке определяют основность соли, по второй — кол-во III в смеси. Поскольку основность солей K или аммония больше, чем основность солей Na в безводн. CH_3COOH, смесь III и солей K или аммония может быть оттитрована более точно, чем смесь III и солей Na. Эти основания не могут быть оттитрованы непосредственно при использовании в качестве индикаторов кристаллич. фиолетового, малахитового зеленого или метилового фиолетового, но их можно определить обратным титрованием основными титрующими агентами, такими, как Na_2CO_3, K_2CO_3, кислый фталат K или пиридин в безводн. CH_3COOH. М. Гладышева

VI. Морфин (**IV**), его производные и их кислые соли титруют $HClO_4$ с кристаллич. фиолетовым в качестве индикатора или потенциометрически со стеклянным и Hg_2Cl_2-электродами в лед. CH_3COOH. **IV** и его производные определяют по основности метиламиновой группы, а их гидрохлориды титруются так же точно в присутствии $(CH_3COO)_2Hg$ в кол-ве, превышающем эквивалентное образцу; избыток $(CH_3COO)_2Hg$ почти не мешает титрованию. Кислотность H_3PO_4 и H_2SO_4 частично, увеличивает кислотность лед. CH_3COOH, в связи с чем определение фосфатов и сульфатов не очень точно. Так как в лед. CH_3COOH первая ступень диссоциации H_2SO_4 велика, а вторая очень мала, 1 моль сульфата кодеина титруется как 1 *экв*. Из рассмотрения кривых титрования следует, что в лед. CH_3COOH основность **IV**, этилморфина, кодеина, гидрокодеина и 3,6-диацетилморфина одинакова, а основность тебаина выше, чем у указанных соединений.

VII. Антигистамины — производные диметиламиноэтана — титруются в соответствии с основностью диметиламино- или других основных групп р-ром $HClO_4$ в лед. CH_3COOH с индикатором кристаллич. фиолетовым или потенциометрически с применением стеклянного и Hg_2Cl_2-электродов в лед. CH_3COOH. При добавлении $(CH_3COO)_2Hg$ в кол-ве, превышающем эквивалентное образцу, точно определены гидрохлориды дифенгидрамина, трипеленнамина и тонзиламина; хлоргидрат анергена иногда определить не удается. Сукцинат доксиламина и малеинаты пириламина и хлорпрофенпиридамина титруют непосредственно. 1 моль дифенгидрамина и анергена соответствует 1 *экв*., а у других соединений 2 *экв*. Из описанных и предварительных опытов известно, что многие органич. к-ты не мешают титрованию органич. оснований и почти не показывают кислотных свойств в лед. CH_3COOH. Кривые титрования показывают, что доксиламин с метилбензилпиридином является менее сильным основанием, чем дифенгидрамин. Пириламин с *n*-метоксигруппой слабее, чем трипеленнамин; хлорпрофенпиридамин с *n*-хлоробензильной группой является наиболее слабым, а две основные группы трипеленнамина в среде лед. CH_3COOH ведут себя одинаково. Л. Херсонская

VIII. Хлоргидраты кокаина с тропакокаина, бромгидраты гоматропина и скополамина потенциометрически титруют в среде безводн. CH_3COOH р-ром

$HClO_4$ со стеклянным и Hg_2Cl_2-электродами после прибавления избытка $HgCl_2$ (из расчета на молярный эквивалент пробы). Атропин определяют аналогично, но определение его сульфата дает неточные результаты. Присутствие глюкозы или C_2H_5OH не мешает. Указанные алкалоиды тропана можно титровать в присутствии кристаллич. фиолетового в качестве индикатора: 1 моль алкалоида принимают за его эквивалент. Кривые титрования показывают, что в среде лед. CH_3COOH наибольшую основность проявляет *l*-кокаин, за ним следует *l*-скополамин, далее — тропакокаин, гоматропин и атропин, основность которых почти одинакова. В. Коробкин

IX. Используя стеклянный и Hg_2Cl_2-электроды, хлоргидраты производных 1-фенил-2-аминопропана можно оттитровать $HClO_4$ в безводн. CH_3COOH при добавлении $HgCl_2$ в кол-ве, превышающем эквивалентное пробе. Сульфаты и фосфаты этих производных титруются с меньшей точностью вследствие того, что кислотность H_2SO_4 и H_3PO_4 мало проявляется в среде безводн. CH_3COOH. Определение этих производных, за исключением сульфатов, может быть осуществлено при использовании в качестве индикатора кристаллич. фиолетового. По кривым титрования видно, что основность *dl*-1-фенил-2-метиламинопропана является наинизшей и что она немного увеличивается в ряду: *d*-1-фенил-2-метиламинопропан, *l*-эфедрин и *dl*-1-фенил-2-диметиламинопропан; наибольшая кислотность отмечена для *dl*-метилэфедрина. В. Плахов

X. При помощи кривых титрования, построенных при потенциометрич. титровании солей дифенгидрамина и различных к-т со стеклянным и Hg_2Cl_2-электродами, изучено влияние связанной к-ты на прямое титрование солей органич. оснований и неорганич. или органич. к-т при помощи $HClO_4$ в среде лед. CH_3COOH. Установлено, что сила к-т в среде лед. CH_3COOH почти не отличается от их силы в водн. р-ре. Сделан вывод, что слабые к-ты с константами диссоциации $<10^{-3}$ почти не влияют на процесс титрования, в то время как более сильные к-ты должны вызывать снижение воспроизводимости результатов. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 8583. Т. Леви

12205. **Фотометрический стандарт на каротин. Рейборн, Шалл** (Colorimetric standard for carotene. Rabourn W. J., Schall E. D.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1197—1198 (англ.)

В качестве эталонов для фотометрич. определений каротина предложены р-ры β-каротина (I) в очищ. минер. масле, обладающие достаточно устойчивым уд. поглощением при 436 *мμ* при хранении в обычных лабор. условиях в течение ≥9 месяцев. Р-ры I готовили растворением 3 *мг* I в 3 *мл* C_6H_6 и разбавлением до 1 *л* минер. маслом. Оптич. плотность указанных р-ров при $\lambda_{макс}$ (487 и 459 *мμ*) несколько снижается во времени и сдвигается в сторону УФ-области, что указывает на самопроизвольную *транс-цис*-изомеризацию I. Минер. масло следует предварительно очищать и обезгаживать на колонке Al_2O_3 (75×250 *мм*) при пониженном давлении. Т. Леви

12206. **Хроматография на бумаге пиретринов и их производных. Куэйл** (Paper chromatography of pyrethrins and their derivatives. Quayle J. R.), Nature, 1956, **178**, № 4529, 375—376 (англ.)

При применении восходящей хроматографии, пользуясь в качестве р-рителя петролейным эфиром (т-ра кипения 80—100°), насыщенным метанолом, и сохраняя вакуум на Ватмане № 1, добиваются хорошего разделения пиретринов и их производных. Бумагу оставляют на некоторое время подвешенной в аппарате (пробы наносят на расстоянии 6 *см* от края) в атмосфере р-рителя, а затем впускают его сверху по бумаге. В условиях вакуума R_f возрастают и можно применять УФ-фотографию (абсорбция при 230 *мμ*). Метод менее чувствителен, чем описанный ранее (РЖХимБх, 1956, 15651); нижний предел 50γ. М. Пасманик

12207. **Исследование микрохимических и микрофизических методов обнаружения применяемых в медицине производных пиридина. Люди-Тенгер** (Versuche über mikrochemische und mikrophysikalische Prüfungsmöglichkeiten an medizinisch wichtigen Pyridin-Derivaten. Lüdy-Tenger F.), Mikrochim. acta, 1956, № 1—3, 104—117 (нем.; рез. англ., франц.)

Применяемые в медицине производные пиридина (никотиламид, никотиновая к-та, изоникотиновая к-та, гидразид изоникотиновой к-ты, гидразид никотиновой к-ты) идентифицируют с помощью модифицированного реактива Драгендорфа, состоящего из 0,5 *г* $(BiO)_2CO_3$, 1,5 *мл* конц. HCl, 4 *г* KJ и воды (до 10 *мл*). Для идентификации пользуются характеристиками микросублиматов, полученных в кольцевой печи. Ввиду того что р-ция с гидразидом изоникотиновой к-ты является недостаточно отчетливой, изучены продукты взаимодействия ряда альдегидов и кетонов с концевой группой NH_2 гидразида. Наилучшие результаты получены при употреблении бензальдегида и ванилина (соответственно белый осадок, состоящий из игл и призм; при 90° частично образуется расплав, из которого выкристаллизовываются призмы и желтоватый осадок; из спирта кристаллизуются таблички и ромбы, из разб. спирта — пучки игл). Для определения диэтиламида никотиновой к-ты (корамина) предложено пользоваться кривой зависимости между его конц-ией в р-ре и показателем преломления (приведена соответствующая калибровочная кривая). Т. Леви

12208. **Определение концентрации раствора шеллака. Золтан** (Sellakkoldat koncentrációk meghatározása. Zoltán Örs Tamás), Faipar, 1956, **6**, № 5, 132—135 (венг.)

Разработан быстрый рефрактометрич. метод определения шеллака (I), пригодный для заводского контроля и исследовательских целей. Описаны физ. основы рефрактометрии, оптич. закономерности перехода световых лучей из одной среды в другую. Для построения калибровочной кривой приготовляли 5 серий р-ров из I разного качества с различным содержанием I (от 5 до 20 *г* на 100 *мл* р-ра). Качество I характеризуется влажностью, зольностью, т-рой плавления, содержанием воска и в-в, не растворяющихся в спирте. Показатели преломления определяли для каждого р-ра при 20° (приводится таблица) на рефрактометре Аббе. С помощью калиброванной кривой конц-ии I определяют за 3—4 мин. в 2—3 *мл* исследуемого р-ра. Приведено ур-ние зависимости показателя преломления от конц-ии I (на основании графика): $c = (n_{20°} - 1{,}3635)/0{,}0015$, где $n_{20°}$ — показатель преломления исследуемого р-ра при 20°, *c* — конц-ия I (*г* на 100 *мл* р-ра). Максим. ошибка анализа 1%. На точность анализа влияет содержание воска, на что в работе не обращено внимания. И. Криштофори

12209. **Определение малых количеств кислот и воды в полиорганосилоксановых соединениях. Сявцилло С. В., Березовская Б. Е., Гринкевич Н. И., Клопцова О. В.**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 4, 463—465

Для определения HCl и H_2SO_4 в полиорганосилоксановых соединениях разработан метод, основанный на измерении pH водн. вытяжек (ВВ) из анализируемых соединений, а для определения H_2O использован метод определения влаги в нефтепродуктах, основанный на измерении объема H_2, выделяющегося при р-ции H_2O

с CaH_2. Пробу материала ~20 *г*, предварительно разбавленную для снижения вязкости *н*-гептаном в отношении 1 : 1 (по объему), экстрагируют в делительной воронке дополнительно перегнанной дистилл. H_2O (pH 6,5—7) 3 раза по 10 *мл*, 1 раз по 20 *мл*; ВВ собирают вместе и определяют pH всего р-ра на потенциометре П-4. Для определения HCl из 50 *мл* ВВ отбирают 15 *мл* в нефелометрич. цилиндр, прибавляют 2 *мл* 10%-ного р-ра HNO_3 и 2 *мл* 0,005 н. $AgNO_3$, перемешивают и через 10 мин. на черном фоне сравнивают интенсивность образовавшейся мути со шкалой стандартных р-ров, приготовленных из р-ра KCl, с содержанием от 0,01 до 0,001 *мг* Cl^- с добавлением такого же кол-ва 10%-ного р-ра HNO_3 и 0,005 н. $AgNO_3$, какое добавлялось в ВВ из пробы анализируемых соединений. Погрешность определения 11 отн. %, чувствительность $9{,}0\cdot10^{-5}$% при 20 *г* пробы. Для определения H_2SO_4 из 50 *мл* ВВ отбирают 10 *мл* в нефелометрич. цилиндр, прибавляют 0,5 *мл* 0,1 н. HCl, содержащей 14 *г* NaCl на 100 *мл* р-ра, 1 *мл* 10%-ного р-ра $BaCl_2$ и 8,5 *мл* H_2O, перемешивают и через 10 мин. сравнивают образовавшуюся муть с мутью стандартных р-ров, содержащих от 0,02 до 0,1 *мг* SO_4^{2-}. Из найденного кол-ва SO_4^{2-} вычитают значение холостой пробы с 10 *мл* ВВ и добавкой всех реактивов, кроме $BaCl_2$. Погрешность определения 14 отн. %, чувствительность $4{,}0\cdot10^{-4}$% при 20 *г* пробы. Для определения H_2O 100 *г* пробы вносят в реакционную колбу с отводом для CaH_2 (~1 *г*), соединенную со счетчиком пузырьков, наполненным H_2SO_4 и, в свою очередь, соединенным с газовой бюреткой. После проверки прибора на герметичность поворотом крана пересыпают CaH_2 в реакционную колбу с навеской, замеряют по окончании выделения H_2 его объем и по ф-ле вычисляют содержание воды. Погрешность определения 10 отн. %, чувствительность $1{,}0\cdot10^{-3}$% при 100 *г* пробы. Надежность методики подтверждена анализами искусственно приготовленных проб. Л. Горин

12210. Интерпретация полосы поглощения у смазочных масел в ИК-области при 10,3 μ. Франсис, (Interpretation of 10.3-micron infrared absorption band in lubrication oils. Francis S. A.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1171—1172 (англ.)

Способность смазочных масел к поглощению при 10,3 μ обусловлена структурными группами двух различных типов. *Транс*-олефиновые группы дают полосу поглощения с максимумом при 10,35 μ; эта полоса исчезает при гидрировании масел и не становится более интенсивной для отдельных фракций выделенных термич. диффузией масел. Другие группы, по-видимому, полициклич. нафтены, дают полосу поглощения с максимумом при 10,27 μ; эта полоса не исчезает при гидрировании; путем термич. диффузии выделена фракция (80—90%, отобрана у основания колонки) с более интенсивной полосой поглощения с максимумом при 10,27μ и дополнительным небольшим максимумом при 10,35 μ. На основе спектров поглощения в ИК-области можно идентифицировать присутствующие в смазочных маслах группы *транс*-олефинов и полициклич. нафтенов. Т. Леви

12211. Определение содержания смолы в слоистых материалах на основе стеклянного волокна и полиэфирных смол, содержащих карбонат кальция в качестве наполнителя. Тонер (Determination of resin content of glass fiber-polyester laminates containing calcium carbonate filler. Toner S. D.), Analyt. Chem. 1956, **28**, № 7, 1109—1112 (англ.)

Образец слоистого материала прокаливают до постоянного веса (~1,5 часа) в муфельной печи при 538—593°, охлаждают в эксикаторе при 18—20° и взвешивают. Потеря в весе соответствует содержанию смолы, улетучивавшемуся или разложившемуся материалу, применявшемуся для обработки стеклянного волокна и CO_2, удалившемуся при разложении $CaCO_3$. Остаток в тигле обрабатывают конц. р-ром $(NH_4)_2CO_3$, выпаривают досуха при 80° для удаления избытка аммониевой соли и нагревают при 110° до постоянного веса. Привес соответствует кол-ву CO_2, поглощенного прокаленным наполнителем. Содержание смолы (%) вычисляют по ф-ле $x = [W_1 - W_2 - (W_4 - W_3)\cdot100]/W_1$ или $x = (W_1 - W_2 - W_4)\cdot100/W_1$, где W_1 — вес образца слоистого материала до отверждения, W_2 — вес отделки волокна, W_3 — вес после прокаливания, W_4 — вес после обработки р-ром $(NH_4)_2CO_3$. Для определения содержания стеклянного волокна и $CaCO_3$ образец прокаливают при 538—590° до удаления С-содержащего материала, образующегося при пиролизе смолообразных материалов затем т-ру муфельной печи повышают до 1000° для превращения всего $CaCO_3$ в CaO. Привес остатка после обработки $(NH_4)_2CO_3$ соответствует содержанию CO_2 в $CaCO_3$ и дает возможность вычислить исходное содержание $CaCO_3$. Кол-во стеклянного волокна определяют по разности между весом исходного образца и суммой весов $CaCO_3$ и смолы. Т. Леви

См. также: Элементарный органич. анализ 3430 Бх. Полярография 11378, 13358; 3388 Бх. Хроматография 11400, 13271, 13287; 3390 Бх, 3393—3397 Бх, 3399—3402 Бх. Технич. анализ 12324, 12452, 12720, 12855, 13235, 13284, 13286, 13291, 13357, 13755, 13768, 13771, 13780, 13816, 13817, 13834, 13908, 13915, 13916, 13921, 13972, 13998; 3403Бх, 3420Бх. Др. вопр. 12430, 12874, 13272, 13281, 12721, 13287—13289, 11098, 11196; 3389Бх, 3406Бх, 3407Бх, 3411Бх—3413Бх, 3415Бх, 3417—3419Бх, 3421—3423Бх, 3425—3428Бх, 3431Бх, 3435Бх, 3436Бх, 3444 Бх, 3448 Бх, 3449Бх, 3458Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

12212. Практические соображения об источниках ошибок в аппаратуре с непосредственным отсчетом. Раффаэле (Considerazioni pratiche sulle fonti di errore in una apparecchiatura a lettura diretta. Raffaele Italo), Metallurgia ital., 1956, **48**, Suppl. № 1, 50—53, discus. 53 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описаны различные аналитич. системы с непосредственным отсчетом, элементы аппаратуры и их значение, влияние окружающей среды, различные типы электродов и их подготовка, образцы для калибровки и, в заключение — общие условия работы. Резюме автора

12213. Термометры в лаборатории. Гибелер (Thermometer im Laboratorium. Giebeler E.), Chem. Labor und Betrieb, 1956, **7**, № 6, 247—251 (нем.)

Обзор. В. Мунтерс

12214. **Определение молекулярных весов органических веществ с помощью криометра С. S. Е. Тома** (Détermination des poids moléculaires des substances organiques par le cryomètre C. S. E. Thomas Maurice), Chim. analyt., 1956, **38**, № 2, 55—61 (франц.)

Описана установка для определения мол. весов криоскопич. методом. Для охлаждения служит ванна с эфиром, через которую продувается регулируемое кол-во воздуха. Точность определения мол. весов от 100 до 300 составляет ± 1. Изложена методика работы с криометром и, в частности, графич. метод определения конечной т-ры плавления р-ра исследуемого соединения в бензоле. А. Лихтер

12215. **Обоснование возможности использования «метода стоячих волн» для исследования резонансного парамагнитного поглощения. Романов И. М.,** Уч. зап. Казан. гос. ун-та, 1955, **115**, № 2, 73—84

Дано теоретич. обоснование метода и установлены границы его применения для исследования резонансного парамагнитного поглощения. Резюме автора

12216. **Успехи в технике получения спектров комбинационного рассеяния. Межецкий** (Postępy techniki ramanowskiej. Mierzecki Roman), Postępy fiz., 1956, **7**, № 3, 217—229 (польск.)

Популярная статья. А. Сарахов

12217. **Новые достижения в электронных системах для непосредственного отсчета. Джавино** (Recenti progressi nei sistemi elettronici per la lettura diretta. Giavino Alessandro), Metallurgia ital., 1956, **48**, Suppl. № 1, 54—65 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Предложена классификация аппаратуры с непосредственным отсчетом, распределяемой на следующие большие группы: 1) приборы, в которых неподвижны как вторичные щели, так и спектр; 2) приборы, в которых спектр неподвижен, в то время как осуществляется регистрация движущихся вторичных щелей; 3) приборы, в которых неподвижны вторичные щели, а спектр оптически скользит по ним. Для каждой группы рассмотрены критически наиболее подходящие измерительные и индикаторные цепи. Резюме автора

12218. **Новая спектрографическая аппаратура. Райтери** (Una nuova attrezzatura spettrografica. Raiteri Elio), Metallurgia ital., 1956, **48**, Suppl. № 1, 35—36 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Краткое описание спектрографа с диффракционной решеткой и дугового-искрового генератора Лаборатории исследования и контроля ФИАТ. Резюме автора

12219. **Спектрография в области 6000—9000 Å. Гацци** (Spettrografia nella regione 600—900 mμ. Gazzi Vittorio), Metallurgia ital., 1956, **48**, Suppl. № 1, 3—7, discus. 7 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Обсуждается аналитич. пригодность спектральной области наибольших фотографически регистрируемых длин волн. Отмечается, что дуга является наиболее подходящим источником возбуждения для этой области спектра. Резюме автора

12220. **Двухканальный парный спектрометр с продольным однородным полем. Юнгерман** (Two channel homogeneous field axial focusing pair spectrometer. Jungerman J. A.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 5, 322 (англ.)

Рассматривается возможность увеличения эффективности парных спектрометров с продольным однородным магнитным полем. Предлагается воспользоваться тем обстоятельством, что частицы с одинаковым моментом, вылетающие в различных интервалах начальных углов, дают кольцевые изображения разных диаметров, сдвинутые вдоль оси спектрометра. Системой диафрагм можно вырезать не один, как обычно, а два или больше каналов от источника на детектор и использовать соответственно два или больше детекторов, включенных в схему совпадений. Увеличение эффективности приблизительно пропорционально квадрату числа каналов. Обсуждается наиболее выгодный выбор начальных углов вылета частиц. В. Рудаков

12221. **Повышение чувствительности спектрорадиометра, выпускаемого промышленностью. Харди, Киркпатрик** (Increasing the sensitivity of a commercial spectroradiometer. Hardy A. E., Kirkpatrick G. P.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 6, 417—418 (англ.)

Чувствительность спектрорадиометра фирмы «Дженерал электрик» повышена в 200 раз путем введения мостовой схемы с катодным повторителем между фотоумножителем и усилителем самописца.

А. Бабад-Захряпин

12222. **Новый высокодисперсный спектрометр с непосредственным отсчетом. Полли** (Un nuovo spettrometro a grandissima dispersione per letture diretta. Polli Bruno), Metallurgia ital., 1956, **48**, Suppl. № 1, 37—39, discus. 39 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описан спектрометр высокой разрешающей способности типа «В4-Оптика» с вогнутой 4-*м* диффракционной решеткой (7400 штрихов на 1 *см*). Прибор пригоден для работ с фотографич. регистрацией и непосредственным отсчетом. Резюме автора

12223. **К определению константы преобразования ϰ. Хафтка** (Zur Bestimmung der Transformationszahl ϰ. Haftka F. J.), Spectrohim. acta, 1955, **7**, № 4, 242—245 (нем.)

Рассмотрено в первом приближении обобщенное преобразование Зайделя для области почернений от 0,2 до 1,2. Указывая на значительную неточность определения ϰ (Keiser H., Spectrohim. acta, 1948, **3**, 159), автор преобразовывает расчетную ф-лу и оценивает ошибки определения ϰ на основании гауссова ур-ния ошибок в зависимости от точности измерения почернений. В случае графич. представления показано, какие величины почернений и ступени ослабителя следует выбирать, чтобы ошибка была наименьшей.

Г. Скорняков

12224. **Метод предварительной обработки бромистого калия при его использовании в ИК-спектроскопии. Дитрих** (Eine zweckmäßige Methode zur Vorbehandlung des Kaliumbromids als Einbettungsmittel in der IR-Spektroskopie. Dietrich Hans von), Z. Naturforsch., 1956, **11 b**, № 3, 175—176 (нем.)

Расплавленный KBr для быстрого затвердевания с образованием стеклообразной корки выливают в большой, неглубокий, охлажденный снаружи сосуд. Затем в-во размалывают до гранул размером $\geqslant 2$ *мм* и быстро ($\sim 0,5$ сек.) прессуют под вакуумным прессом при давл. ~ 6500 *кг/см²*. Прозрачность таблеток толщиной 1 *мм* составляет в области 1—15 μ 90—95%. Гранулированный KBr допускает длительное хранение при комнатной т-ре в течение нескольких месяцев без заметного увеличения содержания воды. Длительный контакт расплавленного KBr с кварцем приводит к ухудшению пропускания в области 4—5 μ. Р. Васильев

12225. **Источник для спектрографической низковольтной искры, прерывистой дуги и дуги постоянного тока с управлением электроникой. Бардоц** (Electronically controlled spectrographic low-voltage spark, interrupted arc and d. c. arc source. Bardócz Á.), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 4, 238—241 (англ.)

Основными частями описанного источника являются искро-дуговая цепь, блок зажигания и генератор импульсов. Искро-дуговая цепь, питающаяся от сети пере-

менного тока через повышающий трансформатор, содержит 2 электронные лампы, которые могут выполнять функции выпрямления и управлять разрядом. Высокочастотный ток высокого напряжения для зажигания разряда получается от блока, состоящего из электронной схемы удвоения напряжения и искрового колебательного контура. Генератор импульсов позволяет получить сигналы с максим. частотой 100 *гц*. В зависимости от положений переключателей могут быть получены искра постоянной и переменной полярности и прерывистая дуга, искра и дуга на выпрямленном токе. Приведены блок-схема генератора импульсов и подробная электрич. схема остальной части описанного устройства. Л. Абрамович

12226. **Применение температурной лампы для целей гетерохромной фотометрии. Поминов И. С., Петухова И. М.,** Уч. зап. Казанского ун-та, 1956, **116**, № 1, 114—117

Описан способ применения температурной лампы ТЛ-1 с W-пластинкой в качестве стандартного источника света для целей гетерохромной фотометрии. Приведены графики зависимости излучательной способности W от т-ры для триплета Zn (λ_1= 4810,53, λ_2= 4722,16 и λ_3= 4680,14 A) и триплета Hg (λ_1= =5460,74, λ_2= 4358,35 и λ_3= 4046,56 A). Полученное с их помощью отношение интенсивностей линий триплета Zn составляет $I_1 : I_2 : I_3$= 100 : 78,7 : 35,4, что находится в хорошем соответствии с литературными данными. Отношение интенсивностей триплета Hg $I_1 : I_2 : I_3$= 73,6 : 100 : 48,8. В. Лыгин

12227. **Съемка видимого спектра на цветную пленку. Ходж** (Recording the visible spectrum on color film. Hodge Edwin S.), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 1, 64 (англ.)

Рекомендуется использовать цветную пленку для фотографирования спектров Li, Na, Ca, Sr, Ba и Cu. Во избежание наложения линий во втором порядке решетки следует применять фильтры. О. Юрьева

12228. **Рентгеновская камера КРОН. Франк-Каменецкий В. А., Румш М. А.,** Вестн. высш. школы, 1956, № 7, 44—45

Особенностью камеры КРОН (камера рентгеновская для структурного исследования ограненных и неограненных кристаллов) является конструкция гониометрич. головки поворотного типа, позволяющая производить поворот кристалла вокруг одной из горизонтальных осей на любой угол и вокруг другой горизонтальной оси на угол от —30° до + 120°. Такой поворот осуществляется расчленением требуемого поворота на перестановку кристаллоносца по дугообразному держателю на угол, кратный 45°, и на скольжение по дугам в пределах ±30°, вследствие чего достигается совмещение любого направления кристалла с направлением пучка лучей и осью вращения. Для исследования ограненных кристаллов камера снабжена обычным ползуном верхней дуги и микроскопом типа МИР-3 для центровки и юстировки. Л. Жулебин

12229. **Конструкция и юстировка высокотемпературной камеры для прецизионных рентгенограмм. Диаман** (Construction et mise au point d'une chambre de précision pour diagrammes de rayons X à haute température. Diament René), Métaux (Corros.-inds), 1956, **31**, № 368, 167—187 (франц.)

Описаны устройство и юстировка камеры для рентгенографич. исследований небольших образцов (диск диам. 20, толщиной 1,8 *мм*) при т-рах до 1100°.
А. Сарахов

12230. **Пропорциональная счетная трубка для рентгенодиффракционного анализа. Скертчли** (A proportional counter tube for X-ray diffraction analysis. Skertchly A. R. B.), J. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 5, 324, 326; **33**, № 6, 209—210 (англ.)

Сконструирована пропорциональная счетная трубка (ПСТ) диам. 2 *см*, наполненная 97,5% Ar и 2,5% этилового спирта до атмосферного давления. Входное и выпускное окна из стекла толщиной 0,2 *мм* расположены на боковой поверхности трубки. Анод — W-проволока диам. 0,1 *мм*. Покрытие внутр. поверхности ПСТ коллоидальным графитом служит катодом. Показано, что имеется незначительное искажение в кривой распределения импульсов благодаря неполному рассеянию энергии фотоэлектронов. Требование малой емкости (10^{-11} *ф*) для получения большого отношения величины сигнала к фону сохраняется. Квантовая эффективность ПСТ составляет 67%. При соединении ПСТ с одноканальным анализатором амплитуд импульсов (ширина полосы 3,6 *в* при 30 *в*) эффективность составляет 46%. Приведена кривая распределения импульсов для Cu-излучения с Ni-фильтром. А. Бабад-Захряпин

12231. **Пластмассовые капиллярные трубочки для рентгеновских порошковых образцов. Томас, Александер** (Plastic capillary tubes for X-ray powder samples. Thomas Lynn R., Alexander Leroy E.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 3, 174—175 (англ.)

Описан способ приготовления капилляров для порошковых образцов путем погружения особым образом отожженной медной проволоки в р-р полимера и высушивания покрытия. Отжиг проводился в пирексовой трубке, помещенной в муфельную печь. После пропускания через трубку струи азота в течение 5 мин. со скоростью 5—6 *л/мин* т-ра печи постепенно поднималась в течение 90 мин. до 700°, после чего трубка вынималась из печи и остывала при комнатной т-ре. Отожженная проволока окуналась в 18%-ный р-р парлодиона (очищ. пироксилина) в изоамилацетате и сушилась в течение ночи в вертикальном положении. Легкое снятие капилляров объясняется наличием на поверхности проволоки пленки окиси меди, образующейся при отжиге под действием водяных паров, загрязняющих азот. Следы окиси на внутренней поверхности капилляров удалялись погружением их в 6 н. HCl. Л. Уваров

12232. **Определение толщины тонких пленок с помощью рентгеновских лучей. Баршаускас, Тримонис** (Plonu padengianciu sluoksniu storio nustatymo rentgeno spinduliais klausimu. Baršăuskas K., Trimonis J.), Kauno politechnikos inst. Darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1955, **4**, 199—205 (лит.; рез. русс.)

Изучен рентгенографич. способ определения толщины тонких пленок (ТТП) по изменению интенсивности диффрагированного луча. Предложен упрощенный метод определения ТТП. Установлена связь между оптич. плотностью почернения и ТТП Zn. Найдено, что максимальная измеряемая ТТП Zn равна 13—14 μ. Выведены эмпирич. ф-лы для вычисления ТТП Zn, определены константы, входящие в данные ф-лы, и пределы применимости ф-л. А. Лошманов

12233. **Электронная аппаратура для получения изображения оптической диффракции на образцах. Хансон, Менарри** (Apparatus for the electronic presentation of optical diffraction patterns. Hanson A. W., Menarry A.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 1, 24—27 (англ.)

Описана аппаратура для быстрого получения изображения диффракционной картины телевизионными методами. Основное отличительное свойство описываемой аппаратуры — большая постоянная времени (порядка 10 сек. против 1/25 сек. в обычной телевизионной аппаратуре). Это позволяет в 250 раз повысить отношение сигнала к шуму и, таким, образом получить удовлетворительное изображение диффракционной картины малой интенсивности. Телевизионные передат-

чик и приемник с накоплением построены на базе серийных телевизионных трубок. Н. Васильченко

12234. **Эмиссионный электронный микроскоп-проектор с пульсирующим электростатическим полем и накаливаемым катодом. Дайк, Барбор** (Pulsed *T—F* emission electron projection microscopy. Dyke W. P., Barbour J. P.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 4, 356—360 (англ.)

Для устранения недостатков обычных эмиссионных микроскопов-проекторов с постоянным электростатич. полем, обладающих электрич. нестабильностью катода и большими электрич. полями, нарушающими изучаемые на катоде процессы, применен эмиссионный микроскоп-проектор с переменным электрич. полем. Описываемая конструкция микроскопа позволяет производить кинематографич. съемку быстро переменных процессов, происходящих на катоде при высокой т-ре и давлении окружающего газа $>10^{-3}$ *мм* рт. ст., а также на катодах с небольшой прочностью материала, таких как Ni и Fe. Приведен ряд снимков выбросов и поверхностной миграции включений в W-катоде, а также снимки процесса внутренней диффузии Ba, напыленного на W-катод, при постепенном возрастании т-ры до 750°K. Отмечена возможность применения описываемого метода к изучению динамики процессов катализа, хемисорбции и десорбции. В. Лыгин

12235. **Сканирующий электронный микроскоп и области его применения. Смит, Отли** (The scanning electron microscope and its fields of application. Smith K. C. A., Oatley C. W.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, № 11, 391—399 (англ.)

В описываемом микроскопе пучок электронов, сфокусированный в очень маленькое пятно, приводится в движение таким образом, что проходит последовательно через все точки поверхности образца. Поверхность исследуемого образца располагается под углом 25° к электронному пучку. Отраженные от поверхности и вторично эмитированные электроны собираются Be-Cu-анодом умножителя. Изменение угла между пучком электронов и поверхностью образца в различных точках объекта определяет яркость луча телевизионной трубки, на которой создается топографич. структура поверхности объекта. Из-за большой скорости электронного луча объект подвергается меньшей электронной бомбардировке, чем в электронных микроскопах другого типа. Применение описанного электронного микроскопа целесообразно для исследования образцов, которые не могут исследоваться ни на просвет, ни методом реплик в силу хрупкости или малости их размеров. Приводимые микрофотографии имеют разрешение 200 A и хорошо передают пространственную структуру изучаемых объектов. В. Лыгин

12236. **Техника приготовления реплик с поверхности сравнительно малых объектов. Фын И-мин** (Technique for making surface replicas from comparatively small objects. Feng I-Ming), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 5, 472—473 (англ.)

Первой ступенью описываемого метода приготовления реплик с поверхности (П) мелких зерен и тонких нитей является укрепление исследуемых препаратов в пластификаторе. Для этого исследуемые препараты погружаются в пластификатор таким образом, что верхняя часть их поверхности образует одну плоскость с П пластификатора. С получаемой таким образом П изучаемого образца и пластификатора снимается методом сдирания коллодиевая или формваровая реплика. Приведена микрофотография коллодиевой негативной реплики, полученной таким образом с П стеклянной нити диам. 8μ, укрепленной в полиэтилене. Микрофотография двухступенчатой коллодиево-формваровой реплики с зерна Al_2O_3, укрепленного в полиэтилене, хорошо передает шероховатость П зерна. Метод применен для изучения локальных нарушений отдельных граней кристалла алмаза. В. Лыгин

12237. **Радиоаппаратура для измерения магнитных проницаемостей. Жуссо-Дюбьен, Лемансо, Пако** (Appareil électronique de mesure des susceptibilités magnétiques. Joussot-Dubien Jacques, Lemanceau Bernard, Pacault Adolphe), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **54**, № 2, 198—205 (франц.)

Описана установка для измерения диамагнитной восприимчивости жидких и твердых тел с точностью $\sim1\%$. Установка состоит из двух генераторов. Частота одного из генераторов (5 *Мгц*) фиксирована и стабилизирована кварцем, а частота другого может несколько изменяться за счет изменения самоиндукции катушки контура, при внесении в нее образца. Сигналы от обоих генераторов поступают в электронный смеситель. Полученная частота биений, пропорциональная величине восприимчивости образца, измерялась с помощью катодного осциллографа методом модуляции по яркости. При конструировании установки авторы учли и исключили все возможные источники нестабильности частоты генераторов. Измеряемый образец имел размер 2—4 *см*^{3}, что значительно меньше объема контурной катушки, в которую он помещался при измерениях. Вследствие этого коэфф. заполнения никогда не был точно известен, так что данные измерений являлись относительными. Результаты измерений восприимчивости некоторых в-в по отношению к бензину хорошо согласуются с результатами измерений в постоянных магнитных полях. Л. Соболев

12238. **Оборудование для лабораторного получения кристаллов германия. Троусил** (Trousil Zdeněk), Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 1, 91—94

Для очистки Ge применена зонная плавка. Печь для зонной плавки состоит из кварцевой трубки диам. 60 и длиной 360 *мм* с крышками, одна из которых имеет отверстие для откачки. Ge помещают в графитовую лодочку внутрь печи, нагревают бомбардировкой электронами, испускаемыми раскаленным катодом, который передвигается вдоль лодочки часовым механизмом со скоростью 5 *см/час*. Мощность печи 300—500 *вт* при ускоряющем напряжении 5—7 *кв*. Для получения 120 *г* Ge с уд. сопротивлением 30—50 *омсм* из сырья торгового качества с уд. сопротивлением 0,02 *омсм* достаточно 6—8 плавок (2 рабочих дня). Для вытягивания кристаллов методом Чохральского кварцевый тигель с Ge помещают в куб. графитовый блок с ребром 70 *мм*. Плавка Ge осуществляется четырьмя W-спиралями, протянутыми в каналах, высверленных в кубе. Блок окружают Mo-футляром, заполненным грубоизмельченным кварцевым стеклом, и помещают в откачанный резервуар, охлаждаемый водой. Часовой механизм обеспечивает вертикальное перемещение зародышевого кристалла со скоростью 5 *см/час* и непрерывное его вращение вокруг оси со скоростью 100—400 об/мин. Потребляемая мощность 800 *вт*. Л. Абрамович

12239. **Выращивание ориентированных цинковых монокристаллов квадратного сечения. Гилман, Де-Карло** (Growth of oriented square zinc monocrystals. Gilman John J., De Carlo V. J.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 11, 1079—1080 (англ.)

Метод состоит в получении цилиндрич. стержней с желаемой ориентацией и в придании им затем квадратной формы при помощи пирексовой трубки с квадратным сечением, в которой производится перекристаллизация. Л. Абрамович

12240. **Некоторые замечания по поводу ионных насосов. Варади** (Some remarks on ion pumps. Varadi P. F.), Vacuum, 1954 (1956), **4**, № 1, 66—67 (англ.)

Сопоставлены свойства ионопереносящих (ИПН) и ионо-геттерных (ИГН) насосов. Получено выражение для скорости откачки ИГН: $S = -F/P_i - pN_d/c$, где F — эффективная поверхность катода, P_i — среднее число активированных молекул, N_d — среднее число десорбированных молекул, p — давление, c — константа. Указано, что эффективность ИПН возрастает при повышении плотности ионного тока, а эффективность ИГН — при увеличении F. Для работы ИГН необходимо иметь малое расстояние катод — анод и большое (1000—10 000 *в*) ускоряющее напряжение, а для ИПН — малое (100—1000 *в*) ускоряющее напряжение и большое расстояние катод — анод. Отмечено, что на S влияет природа откачиваемого газа. А. Бабад-Захряпин

12241. **Измерение вакуума радиоактивным методом.** Бродский В. Б., Приборостроение, 1956, № 7, 8—13

Рассмотрены основные теоретич. и конструктивные принципы радиоактивного метода измерения вакуума в интервале абс. давл. 10^{-2}—10 *мм* рт. ст. Метод основан на определении величины ионного тока, протекающего между электродами ионизационной камеры, газ внутри которой облучается радиоактивным источником α-частиц; при этом используется возможность получения линейной зависимости ионного тока от давления. Испытания показали, что погрешность радиоактивного вакуумметра $\leqslant 2\%$. Л. Жулебин

12242. **Водородный течеискатель Пирани с угольной ловушкой.** Кент (A hydrogen Pirani leak detector using a charcoal trap. Kent T. B.), J. Scient. Instrum., 1955, **32,** № 4, 132—134 (англ.)

Течеискатель состоит из манометра Пирани, присоединенного к системе через охлаждаемую ловушку с древесным углем. Манометр фиксирует изменение давления в системе лишь при попадании в нее водорода. Быстрота обнаружения течи (при скоростях натекания $\geqslant 10^{-3}$ *лμ/сек*) и простота обслуживания позволяют использовать данный течеискатель в заводских условиях. В. Филипповский

12243. **Микроманометр высокой чувствительности.** Линн, Коркоран, Сейдж (Micromanometer of high sensitivity. Lynn Scott, Corcoran W. H., Sage B. H.), Rev. Scient. Instrum. 1956, **27,** № 6, 368—369 (англ.)

Сконструирован простой микроманометр, предназначенный для сравнения уд. весов газов, с чувствительностью $5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-5}$ *мм* CH_3OH, выбранного в качестве манометрич. жидкости. Два закрытых стеклянных цилиндра, частично заполненных CH_3OH, присоединены к двум газовым колонкам и соединены внизу горизонтальной трубкой. Разность в уд. весах сравниваемых газов определяется с помощью оптич. устройства по линейному перемещению пузырька воздуха, находящегося в горизонтальной трубке. Для уменьшения влияния т-ры на показания прибора цилиндры помещены в водяной термостат. Микроманометр тарирован чистыми эталонными газами. Разности уд. весов N_2 и O_2, N_2 и CH_4, вычисленные по показаниям прибора и определенные с помощью эталонных газов при одних и тех же условиях, расходятся на $\leqslant 3\%$. Л. Жулебин

12244. **Силиконовое масло в качестве манометрической жидкости.** Кемпф, Кольшюттер (Siliconöl als Manometriflüssigkeit. Kämpf G., Kohlschütter H. W.), Angew. Chem., 1956, **68,** № 10, 355 (нем.)

Исследована возможность применения силиконового масла (плотность $\rho_{20°} = 0{,}955_6$ *г/см*^{3}) в качестве манометрич. жидкости при получении изотерм водяного пара. При работе с манометрич. трубкой, имеющей внутренний диам. 12 *мм*, мениски в обоих коленах были слабо вогнуты. Перед каждым измерением масло следует обезгаживать, нагревая его в высоком вакууме. Определен ряд физ. констант масла, которые могут служить критерием при выборе силиконовых масел для вышеуказанных манометров. А. Лошманов

12245. **Применение хемилюминесцентного метода для исследования смешения и течения жидкостей.** Пономаренко А. А., Литвиненко С. П., Соловьева Т. Е., Чучупак В. Д., Завод. лаборатория, 1956, **22,** № 7, 832—833

При добавлении р-ра люминола в р-р, состоящий из H_2O_2 и $K_3[Fe(CN)_6]$ (1 : 2), возникает сильное свечение, фотографирование которого позволяет судить о скорости смешения и направлении струй. При пленке чувствительностью 130 ед. ГОСТ выдержка ~1 мин. Л. Жулебин

12246. **Разработка импульсной методики двойного фиксированного расстояния.** Соболев В. Д. В сб.: Применение ультраакустики к исследованию вещества. Вып. 3. М., МОПИ, 1956, 117—123

Описан метод измерения коэфф. поглощения ультразвука в жидкостях. В середине сосуда, наполненного исследуемой жидкостью, между серебряными кольцами закрепляется кварцевая пластинка, излучающая в обе стороны. На экране осциллографа наблюдаются одновременно сигналы, отраженные от двух отражателей, расположенных на разных расстояниях от кварцевой пластинки. Выравнивая с помощью аттенюатора величину сигнала, подаваемого на усилитель, так чтобы величина выброса на экране осциллографа оставалась неизменной, и зная разность расстояний от кварца до первого и второго отражателей, можно вычислить коэфф. поглощения звука (α). Средняя относительная ошибка в определении α составляет ~3%. Результаты проверочных измерений α в *н*-бутиловом спирте (0°—90°) и толуоле (20—270°) хорошо согласуются с литературными данными. Описанным методом измерено поглощение звука в этилацетате в интервале от комнатной т-ры до крит. точки. Результаты измерений зависимости α от частоты в этилацетате в интервале 20—30° хорошо согласуются с результатами, полученными другими методами. Б. Кудрявцев

12247. **Фотоэлектрическая установка для исследования поглощения ультразвуковых волн в жидкостях оптическим методом.** Бормосов Ю. Н. В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 3. М., МОПИ, 1956, 125—138

Описана установка для определения поглощения ультразвука диффракционным методом. Переменное напряжение для возбуждения колебаний кварцевого вибратора получалось от генератора стандартных сигналов (ГСС-6), на выходе которого был включен резонансный усилитель. Интенсивность диффракционных спектров определялась с помощью фотоэлемента с усилителем постоянного тока. Рабочая камера была термостатирована с точностью $\pm 0{,}05°$. Контрольные измерения коэфф. поглощения звука (α) в толуоле в интервале т-р от —50 до +50° показали, что максим. отклонения измеренных величин от средних $\leqslant 7$—8%. Измерен коэфф. поглощения ультразвука в метилацетате при частотах (ν) 14,54 и 9,96 *Мгц* в интервале т-р от —40 до +30°. Максим. расхождение полученных значений величины $\alpha \cdot \nu^{-2}$ со значениями той же величины, определенными импульсным методом, составляет $\leqslant 8$—10%, а при низких т-рах 4—7%. Обсуждаются преимущества фотоэлектрич. метода определения интенсивности диффракционных спектров. Б. Кудрявцев

12248. **Электрооптический метод определения скорости распространения ультразвука в жидкостях.** Муццоли (Methodo electro-optico para la medida de la velocidad de propagacion de los ultra-sonidos en los liquidos. Muzzioli L.), Bol. Soc.

chilena guim., 1955, 7, № 1-2, 5—8 (исп.; рез. англ., франц.)

Описан электрооптич. метод определения скорости ультразвука в жидкостях, основанный на измерении угла преломления ультразвукового луча при переходе из металлич. призмы в исследуемую жидкость. Изложена теория метода и определены абсолютная (~1 *м/сек*) и относительная (~0,67%) ошибки в определении скорости звука предлагаемым методом. Результаты эксперим. проверки метода вполне удовлетворительны. Б. Кудрявцев

12249. **Метод точного измерения проницаемости веществ с очень малыми потерями при 0,1 и 1 *Мгц*. Либарт** (Sur une méthode de mesure précise de la permittivite de substances à très faibles pertes, à 0,1 MHz et MHz. Liebaert R.), Colloq. A. M. P. E. R. E., mars, 1956. Inst. Phys. Univ. Genève, 1956, 128—132 (франц.)

Описана установка для определения: 1) электрич. момента полярных молекул пара и сильноразб. р-ра в неполярном р-рителе, 2) точного значения абс. диэлектрич. проницаемости жидкого диэлектрика при малых потерях, 3) идентичности различных образцов из одного и того же диэлектрика и 4) парамагнитной восприимчивости. У. Копвиллем

12250. **Абсолютные измерения вязкости на ротационном вискозиметре Куэтта-Гатчека. Энгельхардт, Люббен** (Absolute viskositätsmessungen mit einem Rotationsviskosimeter nach Couette-Hatschek. Engelhardt W. V., Lübben H.), Kolloid-Z., 1956, **147**, № 1—2, 1—6 (нем.)

В приборе центрирование внутреннего цилиндра (Ц) осуществляется двумя конич. магнитами, укрепленными вертикально вершинами друг к другу на внутреннем Ц и на центрировочной оси прибора. Исключение краевого эффекта достигается двумя охранными кольцами. Наружный Ц окружен кожухом для термостатирующей жидкости, соединяемым с термостатом. Для вращения служит асинхронный мотор; скорость вращения Ц 600 об/мин; отсчет производится тахометром. Внутренний Ц подвешивается на проволоке из стали или сплава золота «Дегуфлекс». Отсчет угла закручивания производится оптически, по круговой шкале. Прибор изготовлен из стали; части его, соприкасающиеся с исследуемой жидкостью, хромированы. Расчет вязкости ведется графически по текущим величинам напряжения сдвига τ_i и градиента скорости D_i для внутреннего цилиндра: $\eta = \tau_i/D_i$. Испытание прибора дало среднее отклонение результатов $\pm 0,5\%$. При весьма малых скоростях вращения сказывается действие краевого эффекта. Приводятся результаты изучения на данном приборе бентонитовых суспензий. Отмечается, что для исследования глинистых суспензий, совершенно свободных от солей, металлич. вискозиметры непригодны. А. Кислинский

12251. **Датчик для записи крутильно-колебательных движений маятника вискозиметра. Чистяков Ю. Д., Голубцов И. В., Приселков Ю. А.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 7, 876—877

Сконструирован датчик для записи крутильно-колебательных движений маятника вискозиметра, преобразующий механич. колебания в электрические. Статор датчика имеет обмотку, на которую подается напряжение звуковой частоты. На роторе, ось которого жестко укреплена на оси маятника вискозиметра, помещена вторая обмотка; при движении маятника в ней индуцируется напряжение, пропорциональное углу поворота. Заводящий механизм электромагнитного типа соединен с маятником упругой нитью из Be-бронзы. Герметичность датчика позволяет производить измерения в вакууме или инертном газе. Применение датчика значительно упрощает процесс записи и повышает точность эксперимента. Л. Жулебин

12252. **Измерение показателей преломления газов на приборе Теплера. Подковырин И. А.,** Уч. зап. Казанского ун-та, 1956, **116**, № 1, 109—111

Предложен метод измерения показателя преломления газов и газовых смесей, основанный на использовании интерференционных явлений в приборе Теплера без дополнения прибора оптич. компенсаторами. Исследуемый газ помещается в одну половину газовой камеры, которая имеет форму трехгранной призмы, разделенной перегородкой, перпендикулярной преломляющему ребру. Другая половина камеры заполняется газом сравнения с известным показателем преломления Π'_λ. Камера располагается в рабочем поле так, чтобы при вертикальном расположении щели и нити перегородка камеры была также вертикальной. Щель освещается Hg-лампой через светофильтр. Число интерференционных полос N, располагающихся на отрезке высоты h изображения, связано с показателем преломления исследуемого в-ва ф-лой $n_\lambda - n'_\lambda = VN\lambda/h\,[\mathrm{tg}\,\varphi + \mathrm{tg}\,(\theta - \varphi)]$, где θ — преломляющий угол камеры, φ — угол падения лучей на боковую грань, V — линейное увеличение прибора. Погрешность результатов 10 измерений описанным методом на приборе Теплера ИАБ-451 для разности показателей преломления CO_2 и воздуха составляет $3 \cdot 10^{-7}$. В. Лыгин

12253. **Использование твердых сцинтилляторов в β-спектрометрии. Бизи, Джерманьоли, Цаппа** (Solid scintillators for beta ray spectrometry. Bisi A., Germagnoli E., Zappa L.), Nuovo cimento, 1956, **3**, № 5, 1007—1016 (англ.; рез. итал.)

Описано использование кристалла антрацена в β-спектрометре и β-γ-сцинтилляционном спектрометре на совпадениях. Приведены результаты некоторых измерений простых и сложных распадов. В частности, повторено исследование распада Tu^{170}. Резюме автора

12254. **Масс-спектрометр. Смит** (The mass spectrometer. Smith Graig G.), Princeton Engr., 1956, **16**, № 7, 24—25, 45 (англ.)

Популярная статья. А. Бабад-Захряпин

12255. **Применение масс-спектрометра. Араки, Цутия** (質量分析計の利用, 荒木峻, 土屋利一), 化學の領域, Кагаку-но рёики, E. Japan. Chem., 1956, **10**, № 5, 49—55 (япон.)

Обзор. Библ. 58 назв. А. Сарахов

12256. **Предварительное сообщение о большом масс-спектрографе, недавно построенном в Осакском университете. Огата, Мацуда** (Preliminary report on a large mass spectrograph newly constructed at Osaka University. Ogata K., Matsuda H.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 11, 843—850 (англ.)

Описаны конструкция, настройка и метод калибровки шкалы масс-спектрографа, в котором применены однородное 60° секторное магнитное поле и 84°50′ цилиндрич. электрич. поле. Радиус центрального ионного луча в магнитном поле 1200 *мм*, а в электрич. поле 1093 *мм*. Максим. разрешающая способность 500 000, коэфф. дисперсии ~9 *см* на 1% разности масс. Для дублета N^{14}_2—$C^{12}O^{16}$ получено значение 112, 441±0,019·$\cdot 10^{-4}$ ат. ед. массы. Л. Абрамович

12257. **Ионный источник Амстердамского изотопного сепаратора. Кистемакер, Рол, Схюттен-Врис** (The ion source of the Amsterdam isotope sepa, rator. Kistemaker J., Pol P. K., Schutten J., Vries C. de), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 11, 850—856 (англ.)

Описание дугового ионного источника электромагнитного сепаратора изотопов. Л. Абрамович

12258. Оборудование радиохимических лабораторий. **Надь, Тарьян** (Rádióaktív izotóplaboratóriumok tervezése és építése. Nagy János, Tarján Imre), Magyar építőipar, 1956, 5, № 6, 274—280 (венг.)
Обзор. Библ. 5 назв. В. Штерн

12259. Лаборатория дистанционного анализа радиоактивных образцов с большой активностью. Дайкс, Флетчер, Терк, Рейн, Шанк (Laboratory for remote analysis of highly radioactive samples. Dykes F. W., Fletcher R. D., Turk E. H., Rein J. E., Shank R. C.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 7, 1084—1091 (англ.)
Основой лаборатории являются 32 аналитич. бокса, расположенных в две линии, оборудованных новейшей системой манипуляторов, пневматич. и электронными приборами регулирования. В лаборатории имеется зона дезактивации, вспомогательная лаборатория нерадиоактивных в-в и камера высокой активности. Л. Жулебин

12260. Безокошечный газо-проточный счетчик для регистрации радиоактивности на бумажных полосах. Лоуэнстейн, Коэн (A windowless flow counter for paper strips. Lowenstein John M., Cohen Philip P.), Nucleonics, 1956, **14**, № 5, 98—100 (англ.)
Лентопротяжное устройство с приводом от самопишущего счетного прибора ведет исследуемую бумажную полосу мимо щели, к которой плотно прижато отверстие счетной трубки, без слюдяного окошка. В счетную трубку подается медленный ток He, насыщенного при 0° этанолом, или смеси 99,05% He с 0,95% изобутана; газ вытекает через узкие зазоры между отверстием счетчика и бумагой. Применение газо-проточной счетной трубки значительно повышает чувствительность при регистрации слабых активностей с мягким излучением. В. Анохин

12261. Прибор для автоматической регистрации радиоактивного излучения. Афанасьев В. Н., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 7, 862—866
Основными частями установки являются самописец и приборы-регистраторы импульсов. С помощью концевых выключателей каретки и несложной схемы реле осуществляется работа как в режиме непрерывной регистрации изменяющегося потока излучения одного источника, так и в режиме периодич. записи излучения каждого из сравниваемых образцов. Л. Жулебин

12262. Высокоскоростная пересчетная схема с декадным электронным переключателем. Порат (High-speed scaling with a decade-counter tube. Porat D. I.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 3, 150—152 (англ.)
В схеме используется вакуумный декадный электронный переключатель в сочетании с энергонакопительной счетной схемой. Межэлектродная и монтажная емкости анода декадного переключателя служат накопительным элементом. Апериодичность схемы достигается стабилизирующим действием характеристики используемого переключателя. Для сброса электронного переключателя в исходное состояние после каждого десятого входного импульса используется сильный импульс длительностью 0,15 μ сек, даваемый лампой со вторичной электронной эмиссией типа EFP-60. Разрешающее время для двойных импульсов $<1\ \mu$ сек; достигнутая непрерывная скорость счета равна 10^6 имп/сек. Резюме авторов

12263. Микрокалориметрия. Кальве (La microcalorimétrie. Calvet Edouard), Atomes, 1956, **11**, № 119, 49—55 (франц.)
Популярная статья. А. Лихтер

12264. Золотой калориметр для работ по термохимии растворов с термометрической чувствительностью в 0,00005°. Исследование теплоемкости растворов йодистого цезия с точностью до 0,03%. Капустинский А. Ф., Липилина И. И., Самойлов О. Я., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 4, 896—900
Описан калориметр, предназначенный для измерения тепловых эффектов в агрессивных средах. Калориметрич. стакан из золота помещается в герметически закрывающийся стальной сосуд, который во время работы находится в водяном термостате. Т-ра калориметра определяется Pt-термометром сопротивления. Приведены электрич. схемы. Т-ра водяной оболочки поддерживается постоянной с помощью контактного термометра и электронного реле с точностью $\pm 0{,}003°$. При использовании зеркального гальванометра типа M 21/4 возможно достичь температурной чувствительности $5 \cdot 10^{-5}$ град. Измерены теплоемкости водн. р-ров CsJ при 25° в интервале моляльных конц-ий 1,06—0,22. Полученная теплоемкость бесконечно разб. р-ра $\Phi_0 = -31{,}02$ *кал/град моль.* И. Лыгина

12265. Установка для дифференциального термического анализа. Брейди, Игер, Хамфрис (An apparatus for differential thermal analysis. Brady J. G., Fager R. L., Humphrys J. M.), Canad. J. Technol., 1956, **34**, № 1, 1—9 (англ.)
Описана установка, которая была использована для качеств. и колич. определений минералогич. состава саскачеванских глин и вулканич. пепла методом дифференциального термич. анализа. Образец и инертный материал нагревались в горизонтальной муфельной электропечи. Разность т-р образца и инертного материала определялась хромель-алюмелевой дифференциальной термопарой, показания которой, а также термопары, измеряющей т-ру печи, записывались 2-точечным самописцем. Наилучшие результаты были получены с цилиндрич. контейнерами из Pt-фольги толщиной 0,05 *мм*. Ошибки в колич. определениях колебались от 5 до 20%. Л. Абрамович

12266. Ошибки при измерении температуры и новые виды термоэлементов для измерения температуры. Хмурный (Chyby pri meraní teploty a nové druhy termočlánkov na meranie teploty. Chmúrny Daniel), Techn. práca, 1956, **8**, № 3, 121—124 (словац.)
Обзор. Библ. 4 назв. В. Свиридов

12267. О точности измерения температуры полупроводниковыми термочувствительными сопротивлениями. Дульнев Г. Н., Савинов В. П. В сб.: Исследования в обл. тепловых измерений. М.— Л., Машгиз, 1956, 150—158
При измерениях т-ры с помощью полупроводниковых термочувствительных сопротивлений (ПТС) возникает погрешность за счет того, что т-ра ПТС вследствие перегрева измерительным током превышает т-ру измеряемого объекта. Абс. температурная погрешность $\sigma = P \cdot F$, где P — мощность рассеивания ПТС, а F — коэфф., зависящий от конструкции ПТС, теплопроводности его материала и условий эксплуатации. Для ряда простейших конструкций ПТС коэфф. F может быть определен теоретич. путем, для более сложных — с помощью приведенной в статье электрич. схемы. Пользуясь вышеприведенной ф-лой, можно определить для требуемой точности измерения т-ры максимально допустимую мощность рассеивания ПТС. Л. Абрамович

12268. Измерение температуры поверхности с помощью термопары и относительная ошибка измерений. Рама (Misure di temperature superficiali con termocoppia ed errori relativi. Rama Sil-

v i o), Termotecnica, 1955, № 11, Ricerche № 5, 251—260 (итал.)

Определены ошибки измерений т-ры поверхности с помощью термопары. Поток тепла, возникающий в самой термопаре под действием градиента т-р между горячей и холодной точками термопары, вызывает возмущение температурного поля измеряемого тела и приводит к систематич. ошибке в определении т-ры. При этом предполагается, что тепло передается твердому телу от источника, расположенного в бесконечности, и стационарное состояние поддерживается теплопередачей во внешнюю среду чисто конвективно. На основании проведенных расчетов ошибка, выраженная средним падением т-р, зависит от разницы между кол-вом тепла, рассеянным в термопаре, и кол-вом тепла, которое передавалось бы поверхностью (при т-ре измерений) во внешнюю среду. Кроме того, ошибка определяется термич. постоянными и геометрич. размерами твердого тела и термопары, т-рами горячей и холодной точек, а также т-рой внешней среды. Л. Радич

12269. Дистанционное включение термопар. Б е р р, Н и л (A thermocouple connection operated by remote control. B u r r A. C., N e i l D. J.), Canad. J. Technol., 1956, **34**, № 2, 88—89 (англ.)

Для обеспечения возможности подключения и отключения термопары для измерения т-ры образца, находящегося внутри вакуумной системы, образец подвешивался на тонкой нихромовой проволоке, на другом конце которой находился стальной противовес. Противовес позволял производить вертикальное перемещение образца при помощи магнита. Спай хромель-алюмелевой термопары помещался в высверленное внизу образца отверстие. Концы термопары были коротко обрезаны и согнуты так, чтобы создавать при опускании образца хороший контакт с впаянными в вакуумную систему хромелевым и алюмелевым вводами. Такая термопара позволяла контролировать т-ру вблизи 500° с точностью $\pm 2°$. Л. Абрамович

12270. Прямая калориметрия реакционных процессов. К р ё г е р, Я н е ц к о (Die Direktcalorimetrie reaktionsträger Prozesse. K r ö g e r C a r l, J a n e t z k o W i l h e l m), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284**, № 1-3, 83—96 (нем.)

Предложена печь для предварительного нагревания образцов при измерении тепловых эффектов высокотемпературных процессов. Навески в-в (до 1 *г*) помещаются в тонкостенный (0,05 *мм*) платиновый тигель, окруженный печью (тигель из марквардтовской массы с нагревателем). Печь отделена от калориметра цилиндрич. экраном, подвешенным на Pt-проволочке. Для ускорения теплопередачи от печи к калориметру после проведения нагревания экран удаляют, расплавляя Pt-подвеску током. Тепловая энергия, затраченная на нагревание печи, измерялась ваттметром с фотоэлектрич. пересчетом непосредственно в калории. Тепловой эффект р-ции вычислялся по ф-ле: $Q = x - W_W \Delta T$ *кал*, где x — энергия, затраченная на нагревание печи (*кал*), W_W — водяное число калориметра (*кал/град*), ΔT — повышение т-ры калориметра. Измерена теплота диссоциации BaO_2 (17,7 $\pm$ 0,2 *ккал/моль*), теплота образования бисиликата Na из соды и кварца (25,3 $\pm$ 0,19 *ккал/моль*) и из NaOH и кварца (18,5 $\pm$ 0,4 *ккал / моль*), а также теплоты остекловывания бисиликата и метасиликата Na. Результаты хорошо совпадают с данными других авторов. А. Лошманов

12271. Применение микроскопа для изучения высокотемпературных процессов. А н и к и н И. Н., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 7, 805—806

Тигель с объектом наблюдений помещался в нагревательную печь, над которой установлен бинокулярный микроскоп МБС-2. Один из тубусов микроскопа использовался для освещения; оптика защищалась вращающимся стеклянным диском и неподвижным стеклом. Был изучен процесс кристаллизации шеелита ($CaWO_4$) и некоторых других в-в, определена т-ра плавления «чкаловита» ($Na_2BeSi_2O_6$), равная $\sim 990°$. Л. Жулебин

12272. К вопросу о количественной статмографии. Г а у п м а н, С т р н а д, Ш к р а м о в с к и й (K otázce kvantitativní stathmografie. H a u p t m a n Z d e n ě k, S t r n a d V l a d i s l a v, Š k r a m o v s k ý S t a n i s l a v), Pražská univ. Moskevské univ. Sb. vyročí 1755—1955, Praha, 1955, 299—325 (чеш.; рез. русс.)

Описан усовершенствованный статмограф Шкрамовского (Škramovský St., Chem. listy, 1932, **20**, 521), предназначенный для изучения термич. устойчивости твердых в-в и кинетики их термич. разложения, восстановления, окисления и т. д. Прибор состоит из аналитич. весов с масляным демпфером, к одной из чашек которых подвешивается ампула с исследуемым в-вом, регистрирующего устройства, позволяющего получать на фотобумаге кривые изменения веса, и термостата, поддерживающего постоянную т-ру с точностью до $\pm 0{,}3$ при 200 и ± 4 при 950° (максим. т-ра). Установлено, что условия приготовления препарата оказывают влияние на скорость процесса, а кривые, полученные с помощью статмографа, несколько искаженно передают кинетику процесса. Это обусловливает необходимость усовершенствования прибора. Приведены статмограммы дегидратации $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $H_4J_2O_9$. В. Свиридов

12273. Поплавковые весы для изучения кинетики реакций с участием твердых веществ. Б о л д ы р е в В. В., С а к о в и ч Г. В., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 6, 1416—1418

Сконструированы поплавковые весы (ПВ) для изучения кинетики процессов, связанных с изменением веса (гигроскопичность, коррозия и др.). ПВ основаны на законе Архимеда; погружение поплавка, соединенного с чашечкой для исследуемого в-ва, фиксируется фотореле, управляющим электромотором жидкостного реостата. Реостат изменяет ток соленоида, магнитное поле которого воздействует на металлич. стержень поплавка, удерживая его в исходном положении. Изменение силы тока в цепи соленоида пропорционально изменению веса в-ва. ПВ регистрируют изменение веса до 10 *мг*. Л. Жулебин

12274. Простой погружаемый насыщенный каломельный электрод для полярографии. К е й н (A simple dip-type saturated calomel electrode for polarography. K a n e P. O.), Chemistry and Industry, 1956, № 16, 295—296 (англ.)

Описана простая конструкция сосуда с насыщенным каломельным электродом (Э) для полярографии. Э помещается в пробирке ($П_1$), которая, в свою очередь, помещена в другой пробирке ($П_2$), имеющей снизу конич. шлиф с небольшим отверстием (О) на его боковой поверхности и надетой на шлиф конич. пришлифованной муфтой. Пробирки $П_1$ и $П_2$ заполнены насыщ. р-ром KCl и сообщаются между собой через отверстие в стенке $П_1$; р-р в $П_2$ сообщается с электролитом в полярографич. ячейке через О и промежуток между пришлифованными поверхностями шлифа и муфты. Верхние части стенок $П_1$ и $П_2$ покрыты парафиновым воском во избежание «выползания» р-ра KCl. Анодная поляризация Э при токе 20 *μа* и 50 *оа* равна 2 и 9 *мв* соответственно. Э надежен и прост в работе. Недостатки Э: большое внутреннее сопротивление ($\sim$3000 *ом*) и необходимость иметь полярографич. ячейку емкостью $\geqslant 5$ *мл*. И. Зайденман

12275. Лабораторный полярографический анализатор сернистого газа. Готфрид (Laboratorní polarografický analysátor kysličníku siřičitého. Gottfried Jaroslav), Chem. prumysl, 1956, 6, № 4, 143—145 (чеш.; рез. русс., англ.)

Анализатор состоит из полярографа, объединенного с простым устройством для поглощения SO_2 непрерывным потоком электролита. Установлено, что ток изменяется линейно с конц-ией; ток уменьшается при увеличении скорости потока электролита; наличие SO_3 не искажает работу анализатора. Прибор был откалиброван для конц-ии SO_2 0,02—0,1%; его работа была проверена йодометрич. методом; оба метода дали совпадающие результаты. А. Сарахов

12276. Электроннолучевые полярографические приборы. Цапив И. И., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, вып. 22, 29—38

Обзор. Библ. 10 назв. М. П.

12277. Потенциометрическая интегрирующая схема постоянного тока для измерения малых э. д. с. с большим сопротивлением. Карассо, Питман (A direct-current integrating potentiometric circuit for the measurement of small E. M. F. s developed across high resistances. Carasso J. I., Pittman R. W.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 1084—1085 (англ.)

Описан метод измерения малых э. д. с. источников с внутренним сопротивлением до 10^{10} *ом* с точностью до 1 *мв*. В. Левинсон

12278. Двухкамерная стеклянная ячейка для электролиза при контролируемом потенциале. Кейн (A two-chamber glass cell for controlled potential electrolysis. Kane P. O.), Chemistry and Industry, 1956, № 16, 302 (англ.)

Описана усовершенствованная конструкция двухкамерной стеклянной ячейки, предназначенной для кулонометрич. измерений при контролируемом электродном потенциале. В качестве регулирующего устройства по-прежнему используется потенциостат Лингейна (Lingane J. J., Disc. Faraday Soc., 1947, № 1, 203). И. Зайденман

12279. Осциллографическая установка для снятия кривых заряжения. Файзуллин Ф. Ф., Нигматуллин Р. Ш., Уч. зап. Казанского ун-та, 1956, 116, № 1, 145—148

Описана установка, позволяющая получать хорошо воспроизводимые кривые заряжения как анодной, так и катодной поляризации за время, достаточное для установления состояния равновесия на электродах (до 6 сек.). Электролитич. ячейка, состоящая из рабочего электрода с относительно малой поверхностью, вспомогательного электрода и электрода сравнения, включена в цепь генератора пилообразных напряжений. Напряжение, пропорциональное кол-ву электричества, протекшего через ячейку, подается на горизонтальные отклоняющие пластины электроннолучевой трубки, а разность потенциалов, снимаемая с электрода сравнения и исследуемого электрода, после соответствующего усиления подается на вертикальные пластины трубки. Л. Абрамович

12280. Автоматическая установка для снятия кривых потенциал — время (потенциограф). Файзуллин Ф. Ф., Кочман Э. Д., Уч. зап. Казанского ун-та, 1956, 116, № 1, 149—153

Описана автоматич. установка для снятия кривых потенциал — время как при анодной, так и при катодной поляризации электродов микро- и миллиамперными токами. Непрерывное измерение э. д. с. гальванопары, образуемой каломельным и исследуемым электродами, осуществляется зеркальным гальванометром с высоким входным сопротивлением. Запись потенциала ведется лучом гальванометра на ленте фотобумаги, перемещаемой синхронным электромотором. Предусмотрена возможность проверки показаний прибора с помощью спец. катодного вольтметра, обладающего очень высоким входным сопротивлением. Точность определения потенциала описанным методом достигает ±0,02 *в*. Л. Абрамович

12281. Усилители для осциллографирования в электрохимических измерениях. Кривцов А. К., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 202—206

Описан усилитель, предназначенный для исследования в сочетании с осциллографом малых напряжений электрохим. процессов. Применена видоизмененная схема усилителя с катодной связью. Приведены анализ работы схемы, а также методика проверки и градуировки усилителя. Описанный усилитель обладает малыми искажениями, низким уровнем шумов и коэфф. усиления, достаточным для получения изображения, заполняющего весь экран осциллографа. Л. Абрамович

12282. Микроволновая и оптическая техника для изучения газового разряда. Бьонди (Microwave and optical techniques for gas discharge studies. Biondi Manfred A.), Appl. Scient. Res., 1955, B5, № 1-4, 157—166 (англ.)

Описаны микроволновые и оптич. методы, применяемые в лаборатории автора для изучения поведения электронов, ионов и возбужденных атомов в газах при различных условиях. Приведены блок-схемы приборов и кривые, характеризующие их работу. Л. Абрамович

12283. Точные весы улучшенной конструкции для определения поверхностного натяжения пленок. Инокути (An improved accurate film balance. Inokuchi Kiyoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, 26, № 8, 471—475 (англ.)

Описаны усовершенствованные весы (Marcelin A., Ann. phys., 1925, 4, 505), позволяющие с большой точностью измерять малые поверхностные натяжения жидких пленок. Собственно крутильные весы, во избежание загрязнения жидкости при работе, смонтированы на штативе, вынесенном из зоны исследования. Коромысло весов так механически связано с поплавком (полоска парафинированной слюды), что последний может перемещаться по вертикали. Распространение пленки в зазоры между поплавком и краем ванны исключается тонкой парафинированной шелковой нитью. Особые металлич. прижимы надежно соединяют нить с краем ванны. Для точного отсчета угла поворота коромысла весов применена система зеркал и шкалы. Чувствительность весов с нитью из фосфористой бронзы диам. 0,273 *мм* равна 0,273 *дн* на 1 деление шкалы, а верхний предел измерений равен 40 *дн/см*; для нити диам. 0,101 *мм*, соответственно, 0,004 *дн* на 1 деление шкалы и 0,7 *дн/см*. Н. Москвитин

12284. Прибор для измерения флуоресценции на фильтровальной бумаге. Ягн, Табата (沪紙上螢光測定裝置. 八木國夫, 太幡利 ·), 生化學. Сэйкагаку, J. Japan. Biochem. Soc., 1956, 27, № 12, 779—780 (япон.)

Описано устройство и приведена оптич. схема прибора для измерения флуоресценции хроматограмм. Приведен график спектральной чувствительности прибора и его калибровки по рибофлавину. А. Сарахов

12285. Измерение удельной поверхности саж на приборе Дерягина. Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н., Талаев М. В., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 1, 46—52

Измерение уд. поверхности на приборе Дерягина (Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н., Талаев М. В.—Прибор для определения удельной поверхности порошковых и дисперсных тел по сопротивлению течению разреженного воздуха (Руководство), изд. 2, Москва, Изд. АН СССР, 1953) основывается на фильтрации

разреженного воздуха через сажу. Разрежение должно быть таково, чтобы длина свободного пробега молекул была велика по сравнению с максим. поперечником пор. Для разрушения агрегатов, которые могут занизить результат, производится трамбовка сажи. На уд. поверхность трамбовка практически не влияет. Приводятся теоретич. обоснование метода и данные измерений, хорошо согласующиеся с другими методами. Л. Васильев

12286. **Просчитывание суспензий в жидких сцинтилляторах. Хейс, Роджерс, Лангем** (Counting suspensions in liquid scintillators. Hayes F. Newton, Rogers Betty J., Langham Wright H.), Nucleonics, 1956, **14**, № 3, 48—51 (англ.)

Подробно рассматриваются методы и приемы счета материалов, меченных радиоизотопами H^3, S^{35}, C^{14}, Ca^{45}. Для просчета из материалов, содержащих указанные изотопы, приготовляются в-ва, образующие суспензии в толуоле. В качестве сцинтиллятора применяется толуольный р-р, содержащий 4 *г/л* 2,5-дифенилоксазола и 0,05 *г/л* 1,4 ди-2-(5-фенилоксазолил)-бензола. Для регистрации активности использовались два фотоумножителя, работающие по схеме совпадений. Гомог. внутренними стандартами служили толуольные р-ры: для C^{14}— р-р бензойной к-ты, для H^3— 5,6-дигидрохолестерола (соответственно с C^{14} и тритием). Найдено, что при осаждении суспензии скорость счета экспоненциально уменьшается, приближаясь к счету при 50%-ной геометрии. Для уменьшения эффекта самопоглощения излучения C^{14} следует повышать напряжение на фотоумножителях. Счет молочно-белых суспензий не зависит от конц-ии в-ва, так как их частицы отражают фотоны света; окрашенные суспензии поглощают свет. Указанный метод дает возможность произвести счет органич. ткани, меченной C^{14}, за 20 мин. В. Дедов

12287. **Определение электропроводности поперечносвязанных полиэлектролитов, смол и гелей. Хилс, Якубович, Китченер** (Determination of the electrical conductivity of crosslinked polyelectrolytes, resins, and gels. Hills G. J., Jakubovic A. O., Kitchener J. A.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 92, 382—384 (англ.)

Описан метод определения электропроводности гелеобразных в-в, автоматически учитывающий переходное сопротивление контактов, аналогичный методу Шедловского для р-ров (Shedlovsky T., J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 1806). Измерение производится на переменном токе с помощью мостика Уитстона. Метод позволяет производить измерение уд. сопротивления ионообменных смол с ошибкой $\leqslant\pm 0{,}2\%$. Приведена принципиальная электрич. схема измерительной цепи. Л. Абрамович

12288. **Техника изготовления твердых узкополосных светофильтров для колориметрических работ в спектральной области 3100—3600 А. Андреев С. Н., Халдин В. Г.**, Тр. Комис. по аналит. химии. АН СССР, 1956, **7(10)**, 201—204

Основой для разработанных светофильтров (С) служит $Na_2B_4O_7$ (I) (х. ч. или ч. д. а.), высушенный при 300—400°; его плавят в Pt-чашке при 800—850°, выдерживают в печи 1 час и выливают в графитовую изложницу. Полученное и измельченное боратное стекло входит в состав шихты вместе с K_2CrO_4 (II) и $MnSO_4\cdot 7H_2O$(III). Шихта плавится в Pt-тигле при 800—850°, выдерживается 30—40 мин., выливается в разогретую до 500—600° графитовую изложницу. Слитки шлифуются и полируются до получения С толщиной 0,8—1 *мм*. Ниже даются соответственно составы шихт, положения максим. пропускания и величины пропускания с в максимуме: 1) 10 *г* (I) (х. ч.)+0,020 *г* (II), 310 *мμ*, 15—20%; 2) 10 *г* (I) (х. ч.) + 0,015 *г* (II) + +0,001 *г* (III), 315 *мμ*, 15—22%; 3) 10 *г* (I)+0,010 *г* (II) + + 0,05 *г* (III), 320 *мμ*, 10—15%; 4) 10 *г* (I) + 0,007 *г* (II) + 0,10 *г* (III), 330 *мμ*, 10—16%; 5) 10 *г* (I) + 0,5 *г* (III), 360 *мμ*; 16—20%. С №№ 1—4 оклеиваются стеклом УФС-1 (5 *мм*) и кварцем (0,5 *мм*); С № 5 — стеклом УФС-3 (5 *мм*) и обычным силикатным стеклом (0,1—0,3 *мм*). Полуширина полос пропускания С составляет 180—300 А. М. Буланин

12289. **Оборудование для оптических и спектроскопических исследований при высоких давлениях. Фишман, Дриккамер** (Equipment for high pressure optical and spectroscopic studies. Fishman Erwin, Drickamer H. G.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 804—806 (англ.)

Аппаратура позволяет работать с жидкостями при давл. до 12000 *атм* в спектральном интервале 0,2—5,0 μ. Давление на жидкость передается двухпоршневым мультипликатором, имеющим диаметры поршней 75 и 12 *мм*. Поршень высокого давления выполнен из спец. стали, закаленной до твердости R_c 58—60. Из той же стали изготовлены ввинченные в камеру с жидкостью втулки с отверстиями, закрытыми окнами из синтетич. сапфира толщиной 12 *мм*. Прилегающие к окнам отшлифованные поверхности втулок имеют твердость R_c 55—56, тело втулок отпущено до R_c 50. Габариты прибора допускают установку его на однолучевом спектрофотометре Перкин—Эльмера. М. Буланин

12290. **Простая газоаналитическая аппаратура для определения CO_2, CO, O_2 и N_2 в газовых смесях объемом в несколько *см³*. Росберг** (Eine einfache Gasanalysen-Apparatur zur Bestimmung von CO_2, CO, O_2 und N_2 in Gasmischungen von wenigen cm^3 NTP. Rossberg Manfred), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 7-8, 121—122 (нем.)

Аппарат состоит из стеклянного резервуара для газа, 2 насосов, 2 U-образных трубок для вымораживания CO_2 и 3 манометров. CO_2 вымораживается жидким воздухом, CO окисляется в CO_2 в присутствии J_2O_5 при 220° и затем вымораживается. Образующийся J_2 поглощается в трубке, заряженной серебряной ватой. После поглощения CO_2 и CO оставшийся газ, состоящий из O_2 и N_2, пропускается через кварцевую трубочку, заряженную гранулированным углем или графитом (величина зерна 1—2 *мм*), помещенную в электропечь, нагретую до 1250°. Кислород количественно переходит в CO. Азот определяют по разности. Результаты анализа хорошо воспроизводимы. Средняя ошибка составляет ±0,4% от всей газовой смеси. Продолжительность анализа 25 мин. Э. Навяжская

12291. **Прибор для быстрой очистки йода. Бутелье** (Apparatus for the rapid purification of iodine. Bouteljе E.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, **10**, № 4, 88 (англ.)

Дана схема прибора, позволяющего посредством однократной возгонки очищать йод до чистоты, соответствующей требованиям английского стандарта. В. Мунтерс

12292. **Опыт двухгодичной работы с пламенным фотометром, колориметром и спектрометром. Цёльнер** (2 Jahre Betriebserfahrung mit Flammenphotometer, Kolorimeter und Spektrometer. Zoellner H.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, **33**, № 2, 39—46 (нем.)

Описаны возможности, точность и области применения колориметра, пламенного фотометра и спектрометра. Дана сравнительная оценка ряда пламенных фотометров и спектрометров и характеристики основных типов приборов. Оценена точность отсчета прибора при колориметрич. определениях: TiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, и SiO_2. А. Лошманов

12293. Определение температуры кипения незначительного количества вещества. Паржизек (Stanovení bodu varu s nepatrným množstvím látky. Pařízek R.), Chem. prumysl, 1956, 6, № 5, 215 (чеш.)

Стеклянный капилляр с запаянным концом с наружным диам. 1,8—2,0 *мм* наполняют каплей исследуемой жидкости, затем в него вставляют открытым концом другой запаянный капилляр с наружным диам. 0,4—0,6 *мм*. При достижении точки кипения вместо редкого пробулькивания пузырьков воздуха из более тонкого капилляра через жидкость возникает непрерывный поток пузырьков. Результаты определения этим способом т-р кипения ряда жидкостей совпадают с литературными данными с точностью до 1°. В. Свиридов

12294 Управление вентилем с помощью контактного манометра. Грапия, Кённекке (Ventilsteuerung mit Hilfe des Kontaktmanometers. Hrapia Helmut, Könnecke Hans-Günther), Chem. Technik, 1956, 8, № 6, 359 (нем.)

Регулировочный вентиль (РВ) приводится в действие реверсивным электромотором, который управляется двумя реле, связанными с контактным манометром. В качестве контактного манометра использован обычный манометр, у которого на оси укреплена вторая стрелка с контактами, а на циферблате укреплена чашечка с ртутью. При достижении стрелкой установленного давления контакты погружаются в ртуть и замыкаются. Вторая контактная система соединена с РВ и служит для исключения влияния свободного хода привода на процесс регулировки. Работа схемы проверялась при т-ре до 600° и давл. 50—100 *ати* на аппарате с производительностью 0,6—14 *л/час* по жидкому продукту и 0—100 *л/час* по газу. Давление поддерживалось постоянным с точностью ±0,5 *ати*. А. Лошманов

12295. Регулятор давления для лабораторных установок высокого давления. Локтев С. М., Константинов А. А., Антощук И. А., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, 8, 185—190.

Чувствительным элементом регулятора давления является резиновая диафрагма (РД) ограниченной подвижности, расположенная между корпусом и сосудом с командным давлением. В сосуде находится сжатый газ (лучше инертный) под давлением, равным заданному рабочему давлению в установке. Контроль давления осуществляется пружинным манометром. РД посредством разгрузочной пружины и плунжера соединяется с иглой, которая регулирует давление рабочего газа, проходящего через корпус. Втулка седла игольчатого клапана выполнена из тефлона. Эта втулка и разгрузочная пружина обеспечивают длительную бесперебойную работу прибора. Испытания регулятора в течение нескольких месяцев при давл. 10—300 *атм* и скоростях газового потока 3—500 *нл/час* дали удовлетворительные результаты. Л. Абрамович

12296. Простая конструкция прецизионного терморегулятора. Джеймс (A simply constructed precision type thermoregulator with novel features. James G. S.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 2, 36 (англ.)

Описан простой ртутно-толуоловый терморегулятор, контактное устройство которого выполнено в виде вставленной в капилляр нихромовой пружинки. Конец пружинки оттянут так, что соприкосновение со ртутью происходит в центре мениска. Такая конструкция делает терморегулятор виброустойчивым и обеспечивает хорошо воспроизводимый контакт. Л. Абрамович

12297. Сварка тонких термопар коротким импульсом тока. Аникин А. Г., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 3, 685—687 (рез. англ.)

Способ позволяет получать спаи без увеличения диаметра. Л. Уваров

12298. Приспособление к пленочному осциллографу МПО-2 для съемки на фотобумаге шириной 120 *мм*. Коченеико М. Д., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 3, 363—365

Зеркальный барабан осциллографа стопорят в определенном положении, а заводской полукруглый экран заменяют плоским съемным матовым стеклом. После распределения записываемых величин по полю записи и выбора их отклонения на место матового стекла устанавливают спец. кассету, вмещающую 20 *м* фотобумаги шириной 120 *мм*. В основу конструкции кассеты положено устройство рулонной кассеты осциллографа типа «Сименс». Кассета приводится в движение передвигающим пленку мотором. Для этого валик, передающий движение от редуктора к индукционной муфте зеркального барабана, удлиняют и крепят в дополнительном подшипнике, устанавливаемом на цилиндрич. кронштейне. На валик с внешней стороны осциллографа надевают звездочку, вращение которой через цепь передается второй звездочке, укрепленной на валу кассеты. Л. Абрамович

12299. Удобная ультрамикробюретка. Уинго, Джонсон (Convenient ultramicroburet. Wingo William J., Johnson Walter H.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 7, 1215—1216 (англ.)

В описанной ультрамикробюретке, устройство которой аналогично шприцу, поршень передвигается с помощью дифференциального винта с шагом нарезки 1,27 и 0,91 *мм*. Диаметр капилляра бюретки 0,6 *мм*, положение мениска жидкости контролируется визуально с точностью 0,06 *µл*. Л. Жулебин

12300. Промывалка с клапаном. Адамец (Střička s pojistným ventilem. Adamec M.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 4, 165 (словац.)

Обычная промывалка для дистилл. воды снабжена резиновым или стеклянным клапаном, позволяющим сохранить давление внутри промывалки, а следовательно, и пользоваться ею после отрыва от губ работающего. В. Свиридов

12301. Вакуумный дистиллятор с вращающейся лентой. Нестер (Spinning band still for vacuum operation. Nester Ralph G.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 278—279 (англ.)

Лента дистиллятора представляет собой полоску металлич. полотна 80—100 меш, свернутую в спираль с шагом 2—10 *см*. Лента находится внутри колонки дистиллятора и крепится в верхней части к вращающемуся со скоростью 3300 об/мин стержню. Стержень выходит наружу через конич. уплотнение, втулка которого выполнена из тефлона или другого не требующего смазки материала. Коэфф. дефлегмации регулируется спец. клапаном с тефлоновой иглой. Приведена схема устройства. Л. Абрамович

12302. Изменение бруска магнитной мешалки для круглодонных сосудов. Пинкус (Modification of magnetic stirring bar for use in round-bottom vessels. Pinkus A. G.), Chemist-Analyst, 1955, 44, № 4, 109 (англ.)

Предложено надевать на середину бруска резиновую, тефлоновую или полиэтиленовую шайбу со слегка закругленными краями. Л. Абрамович

12303. Сухая камера с инертной атмосферой для химических работ. Шерфи (Inert atmosphere dry box for chemical operations. Sherfey Joseph M.), Industr. and Engng. Chem., 1954, 46, № 3, 435—440 (англ.)

Аппаратура состоит из предварительной камеры (ПК), сухой камеры (СК) и устройства для осушки и очистки инертного газа в системе от примесей O_2 и CO_2. СК представляет собой герметичный ящик из

алюминия с тремя стеклянными стенками. В передней стенке вмонтированы резиновые перчатки для работы внутри СК. Исследуемый препарат помещается в ПК, которая эвакуируется и затем заполняется инертным газом до давления в СК. После этого препарат переводится в СК. Циркуляция газа в системе осуществляется при помощи насоса с электромотором. Детально описана конструкция отдельных узлов. Н. Москвитин

12304. **Метод обезгаживания жидкостей. Ньютон** (Method of degassing liquids. Newton Amos S.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 7, 1214—1215 (англ.)

Описан простой прибор для обезгаживания жидкостей путем кипячения с обратным холодильником при остаточном давлении ~1 μ и последующей перегонки; способ не применим для жидкостей, имеющих высокую упругость паров при т-рах выше т-ры плавления (H_2O, C_6H_6, лед. CH_3COOH). Описан вариант прибора, позволяющий собирать газы, откачиваемые с помощью насоса Теплера. Содержащиеся в воде, C_6H_6 или лед. CH_3COOH растворенные газы удаляют и определяют путем смешения используемой жидкости с предварительно обезгаженной жидкостью с низкой т-рой плавления; описано определение растворенных в C_6H_6 газов. Метод пригоден для исследования продуктов радиолиза. И. Рысс

12305. **Прибор для локальных измерений толщины тонких пленок. Андерс, Мейнк** (Beta gauge for localized measurements on thin films. Anders Oswald U., Meinke W. Wayne), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 6, 416—417 (англ.)

Сконструирован прибор для измерения толщины пленок по поглощению в них β-лучей. В качестве источника излучения применялся препарат Pm^{147} в виде хлорида, активностью 5 *мкюри*. Излучение, прошедшее через пленку, измерялось Г.—М.-счетчиком с тонким окном. Прибор наиболее чувствителен при толщинах до 6 *мг/см²* и позволяет установить вариации толщины < 0,1 *мг/см²*. А. Бабад-Захряпин

12306 Д. **Изучение рентгеновской трубки с управляющей сеткой; применение к исследованию фосфоресценции. Пфаньль** (Étude d'un tube à rayons X avec grille de commande; applications á l'étude de la phosphorescence. These. Pfahnl Arnold), Ann. Univ. Paris, 1956, 26, № 2, 259—260 (франц.)

12307 Д. **Определение вязкости паров фторпроизводных некоторых углеводородов посредством вискозиметра со скатывающимся шариком. Уэлман** (Viscosity determinations for several fluorinated hydrocarbon vapors with a rolling ball viscometer. Wellman Edward John. Doct. diss., Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1821 (англ.)

Описан вискозиметр и приведены результаты измерения на нем вязкости паров CCl_2F_2, $CClF_3$, $CHCl_2F$, $CClF_2 - CClF_2$. Исследование велось при т-рах 3—90° и давл. ~20 *атм* (для двух в-в). Прибор был рассчитан на т-ры >200° и давл. >35 *ата*. Наклон трубки с шариком можно было менять от 0° до 90°. Для повторения измерения не требовалось открывать трубку. Т-ра определялась Ni-термометром сопротивления с точностью ±0,05°. Калибровочным в-вом служил воздух. Числа Рейнольдса лежали в пределах величин от <1 до 90. По-видимому, для Re<80 поток во всех случаях был ламинарным. А. Кислинский

12308 П. **Термостат. Рейнгрубер, Рейнгрубер** (Thermostat. Reingruber Frank, Reingruber Joseph). Пат. США 2714526, 2.08.55

Предлагается в качестве чувствительного элемента терморегулятора термостата использовать устройство, состоящее из бруска, имеющего относительно высокий коэфф. расширения, и пружины, имеющей более низкий коэфф. расширения. Пружина изогнута посредине под некоторым углом и оканчивается с обеих сторон плоскими опорами, прикрепленными к концам бруска. При изменении т-ры пружина, увлекаемая бруском, разгибается, вследствие чего элемент, расположенный в вершине ее угла, испытывает гораздо большее по сравнению с удлинением бруска перемещение. Л. Абрамович

12309 П. **Установка для хлорирования твердых веществ парами. Полиссар** (Apparatus for reacting chlorinating vapor with a solid. Polissar Milton J.) [The United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2725284, 29.11.55

Предложен прибор для получения чистого UCl_4 путем хлорирования UO_2 парами CCl_4. В. Мунтерс

12310. П. **Водяная баня улучшенной конструкции. Шнейдер, Рихтер** (Zulaufgerät für Wasserbäder. Schneyder Josef, Richter H.). Австр. пат. 179539, 10.9.54 [Österr. Chem. Ztg., 1956, 57, № 1/2, 21 (нем.)]

Предложено соединить уравнительный бачок (УБ) с паровым пространством бани. Верхняя часть УБ использована как обратный холодильник и заполнена медными стружками для улучшения теплообмена между конденсирующимся паром, поступающим из бани, и поступающей в бачок водой. Такая конструкция обеспечивает равномерное поступление воды из УБ и исключает проникновение водяных паров в помещение. А. Лошманов

См. также: Масс-спектрометр 12021. Модель двумерной кристаллич. решетки 10921. Анализатор проб газа 12026. Получение концентратов азота 11097. Опред. абс. активности источников Na^{24} 11102. Опред. термодинамич. констант 11120. Калориметр для изомеров ГХЦГ 11141. Опред. жидкой и паровой фаз 11191. Измерение электропроводности проводников 11274. Измерение коэфф. Сорэ 11321. Хроматография 11993, 11996. Электрофорез 3406Бх. Потенциостат 12007. Анализы: неорганич. 12109; органич. 12134, 12135, 12137, 12149, 12195. Микротитрование 3444Бх. Измерение pH крови 3445Бх. Нанесение покрытий 12497. Изучение диэлектрич. свойств твердого тела 12582. Получение CO 12717. Установка для крекинга 12932

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

12311. **25-летие Воскресенского химического комбината имени В. В. Куйбышева. Свешников М. А., Андрейченко А. М.**. Хим. пром-сть, 1956, № 5, 41—42

12312. **Возможности развития химической промышленности в Австрии. Лейтнер** (Entwicklungsmöglichkeiten für die chemische Industrie in Österreich. Leitner G. L.), Prakt. Chem., 1956, 7, № 8, 245—246 (нем.)

12313. Исследовательские работы стабилизируют американскую химическую промышленность. Эриэс (Forschung stabilisiert die amerikanische Chemiewirtschaft. Aries Robert S.), Chem. Ind., 1956, 8, № 6, 286—288 (нем.)

Приведены некоторые данные о развитии американской хим. пром-сти на основе больших вложений на н.-и. работы, внедрение новых производственных методов, расширение ассортимента хим. продуктов. Перечисляется большая группа произ-в, которые будут работать на новом оборудовании и расширяться. Отмечено большое значение атомной энергии в будущем развитии хим. пром-сти в части более совершенного проведения хим. р-ций, применения высокотемпературных методов, борьбы с коррозией, приготовления радиоактивных в-в хим. способом, использования и удаления продуктов расщепления, изготовления устойчивых строительных материалов. Предполагается стабильное расширение американской хим. пром-сти приблизительно на 10% в год. В. Семенова

12314. Промышленная неорганическая химия. Фосфорные кислоты. Исино, Минами (無機機工業化學. 燐酸. 石野俊夫，南晋一), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 7, 10—13 (япон.)

Обзор за 1955 г. Библ. 21 назв. Н. Ширяева

12315. Катализ в промышленности неорганических веществ. Колаковская (Kataliza w przemyśle nieorganicznym. Kołakowska Hanna), Chem. szkole, 1955, 1, № 4, 9—27 (польск.)

Обзор. Рассматриваются параметры каталитич. р-ций и получение азотной и серной к-т. Библ. 6 назв. J. Chodkowski

12316. Экстракционная металлургия. Олдем (Extraction metallurgy. Oldham Graham), Mining J., 1956, Annual Review, 141, 143—145, 147 (англ.)

Обзор различных усовершенствованных методов, применяющихся в экстракционной металлургии для очистки и получения ряда металлов (Ti, V, Mg, Zr, Th, Hf, U, редких земель, Se, Pd, Pt, Ir, Cu, Al, As и Sb). Библ. 34 назв. Л. Херсонская

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

12317. Технические и хозяйственные проблемы атомной энергии. Бошке (Technische und wirtschaftliche Probleme der Atomenergie. Boschke Friedrich L.), Chem. Labor und Betrieb., 1956, 7, № 4, 143—152 (нем.)

12318. Разрешение проблемы экстракции.— (Solvent extraction problems overcome.—), Chem. Engng, 1956, 63, № 5, 130, 132 (англ.)

Кратко описывается метод извлечения урана из фосфатных руд с содержанием 0,01—0,02% U_3O_8. В качестве р-рителя используется 5%-ный р-р децилового эфира пирофосфорной к-ты в керосине. При действии на экстракт HF и H_2SO_4 осаждается уран в виде UF_4. Приводится схема процесса. К. Сакодынский

12319. Ионообменное извлечение урана непосредственно из пульпы. Холлис Р. Ф., Мак-Артур К. К. В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955), М., Госхимиздат, 1956, 17—39

U адсорбируется сильноосновной ионообменной смолой главным образом в виде $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$. Содержание U в единице объема смолы возрастает с увеличением pH. Перед адсорбцией pH р-ра доводят до 1,0—1,5, конц-ия U в нем равна 0,5—1,0 *г* U_3O_8 на 1 *л*, а конц-ия SO_4^{2-} 10—20 *г/л*. Элюирование осуществляют пропусканием подкисленного р-ра хлорида или нитрата. Для осаждения U р-р нейтрализуют, осадок отфильтровывают, а фильтрат возвращают в цикл. В США готовится к пуску 5 з-дов, на которых U будет адсорбироваться непосредственно из пульпы, полученной после разложения руды серной кислотой. Доказано, что скорость адсорбции не снижается из-за присутствия твердых частиц. При погружении смолы в пульпу состояние равновесия достигается за 40 мин. (1/2 U из р-ра адсорбируется за 10 мин.). U, ранее сорбированный смолой, не влияет на скорость установления равновесия. Смола используется в максим. степени при большом числе ступеней адсорбции, большой скорости потока пульпы, высоком отношении кол-ва р-ра к кол-ву смолы. Смола в виде шариков размером 10—20 меш загружается в проволочные корзины, которые медленно движутся вверх и вниз в ванне с пульпой. Пульпа, поступающая на адсорбцию, содержит $<10\%$ твердого в-ва (размер частиц 325 меш.). Отношение объема пульпы к объему смолы в набухшем состоянии $\sim 6:1$, миним. число ванн 6 (при низкосортных пульпах и высоких скоростях пульпы 9); общее время адсорбционного цикла 100 мин., миним. число ванн для элюирования 6. На опытной установке из 14 ванн, содержащих по 56,8 *дм*^{3} смолы с емкостью по U 47,9 *г* U_3O_8 на 1 *дм*^{3}, первая ванна отключается через 3 часа. Р-р, полученный после извлечения U, содержит 8 *г/л* U_3O_8 (извлекается 99% растворенного U). Если в руде присутствует V, перед адсорбцией он должен быть восстановлен. Л. Херсонская

12320. Критерии выбора оборудования для процессов разделения. Николс (Criteria for selection of equipment for separation processes. Nicholls C. M.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 2, 78-F (англ.)

Классификация оборудования по переработке радиоактивных материалов в зависимости от общей активности. В. Шацкий

12321. Производство тяжелой воды. Сойка (Výroba těžké vody. Sojka Jaroslav), Chem. prumysl, 1956, 6, № 4, 170—172 (чеш.)

Приведены сравнения физ.-хим. констант H_2O и D_2O и обзор способов и схем получения D_2O: а) дистилляцией воды; б) обменной р-цией: $H_2O + HD \rightleftarrows HDO + H_2$; $HDO + D_2 \rightleftarrows D_2O + HD$ в присутствии Pt- или CrNi-катализатора, причем дейтерий из водорода концентрируется в воде, из которой затем извлекается электролитически; в) дистилляцией водорода. И. Лосева

12322. Производство окиси бериллия из берилла. Чакраварти (Production of beryllium oxide from beryl. Chakravarti P. B.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, 13B, 783—787; Eastern Metals Rev., 1954, 7, № 43, 904—905; № 44, 922—924 (англ.)

Приведены главнейшие месторождения берилла (I) в Индии и обсуждены процессы переработки его. Описаны результаты полузаводских опытов по фторидному процессу произ-ва BeO из I. Смесь равных кол-в I и Na_2SiF_6 прокаливалась при 700° и обрабатывалась водой. После отстаивания и отделения нерастворимых примесей $[Fe(OH)_3, Al_2O_3, SiO_2]$ из прозрачного р-ра прибавлением NaOH до растворения выпадающего вначале осадка и последующим приливанием равного объема первоначального р-ра получают $Be(OH)_2$ согласно р-циям: $Na_2BeF_4 + 2NaOH = Be(OH)_2 + 4NaF$; $Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2BeO_2 + 2H_2O$; $Na_2BeO_2 + Na_2BeF_4 + 2H_2O = 2Be(OH)_2 + 4NaF$. После растворения в 92%-ной H_2SO_4 (Pb аппаратура), повторного осаждения газообразным NH_3, отмывания и про-

каливания при 900—1000° получают BeO. Чистота и выход продукта (94—96% и 75—78% соответственно) сравнимы с результатами, получаемыми при других процессах. Расчеты стоимости BeO дают цифры выше, чем цена его в США. Библ. 9 назв. В. Шацкий

12323 П. Метод извлечения урана из его руд. Уайтхаус (Process for the extraction of uranium from its ores. Whitehouse N. L. G.). Англ. пат. 730908, 1.06.55

Руду обрабатывают к-той и на кислотный экстракт действуют металлич. Fe; выпадает черный осадок U. Н. Ширяева

12324 П. Разделение продуктов деления адсорбцией из органических растворителей. Шуберт (Separation of fission products by adsorption from organic solvents. Schubert Jack) [The United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2717696, 13.09.55

Органич. р-р, содержащий растворенный U и редкие земли, приводят в контакт с содержащим SiO_2 материалом, который адсорбирует редкоземельные металлы, а U остается в р-ре. Н. Ширяева

См. также: Применение изотопов в технич. исследовании 11108, 11109. Радиоактивность урана 11501

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

12325. Мировой дефицит серы. Банчу (Lipsa mondială a sulfului. Banciu S. A.), Rev. chim., 1956, 7, № 5, 294—298 (рум.; рез. русс., нем.)

Обзор истории развития мировой добычи S и использования S-содержащих залежей. Большой рост произ-ва H_2SO_4 привел к использованию в качестве сырья FeS_2 наряду с PbS, Cu_2S, $CuFeS_2$, Sb_2S_3, H_2S (из природных газов) и $CaSO_4$. Для сокращения потребности в H_2SO_4 указывается на целесообразность изготовления азотсодержащих удобрений вместо суперфосфатных. Для РНР наиболее перспективным сырьем для произ-ва H_2SO_4 является гипс. Библ. 7 назв. Я. Матлис

12326. Флюидизационные печи для обжига пирита. Хвалибуг (Fluidyzacyjne piece pirytowe. Chwalibog Henryk), Chemik, 1956, 9, № 4, 103—106 (польск.)

Перечислены преимущества и особенности печей для обжига сульфидов в псевдоожиженном состоянии. Описаны типы флюидизационных печей, применяемых в ПНР. С. Яворовская

12327. Получение чистой двуокиси серы в псевдоожиженном слое. I. Окисление FeS с помощью Fe_2O_3. Окисление Fe_3O_4 воздухом. Коста-Новелья, Солер-Руис, Рибес-Ромеро, Эспиноса-Фейхоо. II. Расчет реакторов для сжигания серы и обжига пиритов. III. Окисление FeS с помощью Fe_2O_3 в атмосфере SO_2 как ожижающей среды. IV. Окисление пирита с помощью Fe_2O_3 в атмосфере SO_2 как ожижающей среды. Коста-Новелья, Солер-Руис, Рибес-Ромеро (Producción de anhidrido sulfuroso puro mediante la tecnica de polvo fluidificado. I. Oxidación de FeS con Fe_2O_3. Oxidación de Fe_3O_4 con aire. Costa Novella E., Soler Ruiz A., Ribes Romero V., Espinosa Feijoo I. M. II. Cálculo de reactores para la combustión de azufre y tostación de piritas. III. Oxidación de FeS con Fe_2O_3 en atmósfera de SO_2 utilizado como medio fluidizante. IV. Oxidación de pirita con Fe_2O_3 en atmósfera de SO_2 utilizado como medio fluidizante. Costa Novella E., Soler Ruiz A., Ribes Romero V.), An. Real soc. española fis. y quim., 1953, 49(B), № 11, 733—742, 743—750; 1955, B51, № 5, 351—362; 363—376 (исп.; рез. англ.)

I. Разработан способ получения чистой SO_2 окислением пиритов с помощью Fe_2O_3 в псевдоожиженном слое. Пириты легко разлагаются на S и FeS, которые взаимодействуют с Fe_2O_3 по ур-ниям: $6Fe_2O_3 + {}^1/_2S_2 \rightarrow 4Fe_3O_4 + SO_2$ (1) и $10\ Fe_2O_3 + FeS \rightarrow 7Fe_3O_4 + SO_2$ (2); полученная Fe_3O_4 окисляется воздухом в Fe_2O_3. Проведены опыты по окислению FeS с помощью Fe_2O_3 (полученной из $Fe(OH)_3$-руды дегидратацией при 300—350°) в вертикальном реакторе из нержавеющей стали диам. 5,1 *см*, высотой 1,245 *м*. Размер частиц твердых материалов 60—140 меш; загрузка в каждом цикле составляла 2 *кг* Fe_2O_3 (84,3%-ного) и 60 *г* FeS (78%-ного). Степень конверсии определяли при 750, 800, 850 и 900°. Сначала для псевдоожижения применяли N_2, который после удаления SO_2 и сушки возвращали в цикл. Лучшие результаты получены при 900°: конверсия составляла 80% в 1 час и 96% в 5 час. Небольшой индукционный период объясняется временем, необходимым для образования SO_2, действующего затем в качестве катализатора. При применении SO_2 для псевдоожижения эффективность окисления за 0,5 часа равнялась эффективности окисления при N_2 за 2 часа. Скорость р-ции зависит главным образом от конц-ии остаточного FeS, так как всегда имеется избыток Fe_2O_3 и немного SO_2. Во всех случаях оставалось непрореагировавшее FeS. В качестве окислителя применяли также Fe_2O_3, полученную регенерацией (окислением) Fe_3O_4, и обожженные пириты, оказавшиеся вполне пригодными. Fe_3O_4 регенерировали воздухом при 900° за 20 мин.; 7,5% Fe_3O_4 оставалось нерегенерированным. Скорость газа для псевдоожижения составляла при $Fe(OH)_3$-руде 0,08—0,14 *м/сек*, при обожженных пиритах 0,12—0,18 *м/сек*.

II. Приведены расчеты реактора для окисления S (р-ция 1) и регенератора окиси Fe, а также реактора для обжига пиритов (р-ции 1 и 2) и регенератора, соответствующие оптимальным условиям непрерывного процесса. Г. Рабинович

III. Приводятся эксперим. данные относительно скорости р-ции окисления FeS с помощью Fe_2O_3 в атмосфере SO_2, используемого в качестве ожижающего газа, который непрерывно циркулирует в реакторе с псевдоожиженным слоем. Полученные данные корректируются с учетом разницы между эксперим. условиями и непрерывным режимом работы проектируемой производственной установки. Выведена ф-ла скорости р-ции.

IV. Приводятся эксперим. данные относительно скорости р-ции окисления FeS_2 с помощью Fe_2O_3 в атмосфере SO_2, являющегося ожижающим газом, непрерывно циркулирующим в реакторе. Выведено ур-ние скорости р-ции. Н. Ивлев

12328. Получение серной кислоты по методу мокрого катализа. Амелин А. Г., Баранова А. И., Васильев Б. Т. (濕式接觸法による硫酸の製造. Amelin A. G., Baranova A. I. Vasilev B. T.), ソ連經濟. 重工業レポート, Сорэн кэйдзай. Дзюкогё рэпото, 1956, № 14-15, 163—178 (япон.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 62063.

12329 П. Метод и установка для обжига серного колчедана или других материалов, содержащих серу. (Verfahren und Vorrichtung zum Rösten von Schwefelkies oder anderen schwefelhaltigen Materialien) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 926606, 21.04.55

Метод отличается тем, что подлежащие обжигу частицы мелкозернистого материала располагаются на

вращающемся вокруг горизонтального вала газопроницаемом поде, имеющем форму барабана, изготовленного из пористых материалов, в который снизу подается горячий газ для обжига. Благодаря равномерному вращению пористого барабана и потоку (вверх) горячего газа происходит постоянное, равномерное и интенсивное перемещение всей массы материала; при этом скорость потока горячих газов так регулируется, что совершенно незначительное кол-во материала может быть выброшено в находящееся над материалом газовое пространство. П. Фрейберг

12330 П. Способ насыщения очистной массы с малым содержанием серы, применяемой в сухой очистке. **Байерлейн** (Verfahren zur Aufsättigung der in der Trockenreinigung anfallenden wenig schwefelhaltigen Reinigungsmasse. Bayerlein Carl) [Bamag-Meguin A.-G.]. Пат. ФРГ 877653, 26.05.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 5, 1179—1180 (нем.)]

Для насыщения очистной массы, применяемой для конечной сухой очистки газов от органич. S и содержащей мало S (ввиду предварительной очистки газа от H_2S), H_2S, выделяющийся из сырого газа, пропускают через очистной ящик, соответственно выключенный из процесса очистки. Г. Рабинович

См. также: Улавливание отходящ. газов содерж. H_2SO_4 14282. Каталитич. окисление SO_2 11276. Получение H_2S 12889. Извлечение H_2S 13035

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н.А. Ширяева*

12331. Симпозиум по вопросам производства азотной кислоты, состоявшийся 12—13 мая 1955 года в Гелене.— (Symposium over de fabricage van salpeterzuur georganiseerd door de sectie voor chemische technologie en bedrijfschemie van de K. N. C. V. en de afdeling voor chemische techniek van het K. I. v. I. gehouden op 12 en 13 Mei 1955 te Geleen.—), Chem. weekbl., 1956, 52, № 5, 61 (голл.)

12332. О работе центральных лабораторий предприятий азотной промышленности. Фотинич И. Д., Хим. пром-сть, 1956, № 5, 39—40

12333 К. Химия азота. Градский (Chemie dusíku. Hradský Karel. Praha, SNTL, 1955, 221, [2] str., il., 18, 40 Kčs) (чеш.)

12334 Д. Исследование процесса синтеза аммиака на базе использования газов с высоким содержанием инертных газов. Гавря Н. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Харьковск. политехн. ин-т, Харьков, 1956

12335 П. Усовершенствование способов получения безводного гидразина (Perfts relatifs aux procédés de préparation de l'hidrazine anhydre.) [Matholin Corp.]. Франц. пат. 1095679, 6.06.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 6, 1327 (франц.)]

$(N_2H_4)_2 \cdot H_2SO_4$ обрабатывают NH_3, поддерживая сульфат (по крайней мере частично) в жидком состоянии. Затем регенерируют безводн. N_2H_4 из реакционной смеси. Ю. Михайленко

См. также: Улавливание NO_2 14181. Получение NH_3 12889. Получение безводн. гидразина 11433

СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

12336. К теории процесса образования феррита натрия в производстве каустической соды. Вишневский А. Н., Тр. Всес. ин-та содовой пром-сти, 1955, 15—25

При произ-ве NaOH по ферритному способу феррит натрия образуется при наличии достаточного парц. давления CO_2 (P_{CO_2}) (большего, чем P_{CO_2} в атмосфере) по ур-нию $Na_2CO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow Na_2Fe_2O_4 + CO_2\uparrow - 38,83$ *ккал/г·моль.*/P_{CO_2} над смесью Na_2CO_3 и Fe_2O_3 с повышением т-ры увеличивается и при 852° достигает атмосферного. Из лабор. опытов спекания Na_2CO_3 и Fe_2O_3 установлено, что увеличение скорости р-ции с повышением т-ры по крайней мере до 1000° происходит по параболич. кривой. При стехиометрич. соотношении компонентов скорость р-ции с увеличением времени нагревания постепенно падает; избыток или недостаток любого из компонентов связан с увеличением скорости р-ции в предельных случаях ~в 1,7 раза (4-кратный избыток или недостаток Na_2CO_3). Однако при этом выход феррита уменьшается ~в 0,8—0,6 раза. Fe_2O_3, полученная разложением $Na_2Fe_2O_4$ водой, при спекании с содой значительно активнее Fe_2O_3, не входящей ранее в состав феррита. Приведены данные по применению различных образцов Fe_2O_3. В. Борисова

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

12337. Новые способы получения перекиси водорода. Ремон (Nouveaux procédés de fabrication de l'eau oxygénée. Remond J.), Rev. prod. chim., 1954, 57, № 1197, 9—11, 13, 14 (франц.)

Обзор методов получения перекиси водорода: химического, амальгамного, электролитического и некоторых разновидностей антрахинонового. Я. Ротштейн

12338. Рапная гидроокись магния. Козин Я. Д., Данильченко П. Т., Понизовский А. М. (Hidroxidul de magneziu din apele saline. Kozin I. D., Danilcenko P. T., Ponizovski A. M.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1955, 9, № 3, 137—139 (рум.) Перевод. См. РЖХим, 1956, 10278.

12339. Карбонизация водной суспензии, содержащей окись магния. X. Изучение твердой фазы водной суспензии, содержащей окись магния, во время карбонизации. XI. Об удельном весе растворов бикарбоната магния. Хоригути (Carbonation of aqueous suspension containing magnesia compound. (X). Studies on the solid phase of agueous suspension containing magnesium oxide during the carbonation. XI. On the specific gravity of magnesium bicarbonate solution. Horiguchi Yoshikazu), J. Scient. Res. Inst., 1953, 47, Dec. 319—340; 341—350 (англ.)

X. С помощью микроскопа и методами хим. и рентгеноструктурного анализов исследована твердая фаза при карбонизации водн. суспензии MgO в условиях, когда образуется пересыщ. метастабильный р-р $MgHCO_3$. После достижения максим. конц-ии $MgHCO_3$ в качестве твердой фазы образуются при 10° $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ (моноклинная система) и при 25° $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (ромбич. система). Образования основного карбоната Mg не обнаружено.

XI. Пикнометрически определены уд. веса (d) р-ров $MgHCO_3$ различной молярной конц-ии (C), полученных карбонизацией водн. суспензии MgO, при 0, 5, 10, 15, 20, 25 и 30°. Найдено, что отношения между d, C и

т-рой выражаются ур-ниями: $d = k + n \cdot C$; $d = a \cdot t^b$; $C = p \cdot t^q$ (где t — т-ра, k, n, a, b, p, q — константы). Из этих ур-ний методом наименьших квадратов выведены зависимости между d, C и t: для т-ры 0—10° $\lg d = \{0{,}7894 + 46{,}687\,C - (0{,}4906 - 0{,}1745\ C)\lg t\} \cdot 10^{-3}$ и для т-ры 15—30° $\lg d = \{6{,}4453 + 48{,}323\ C - (5{,}379 + 1{,}5036\ C) \cdot \lg t\} \cdot 10^{-3}$. Из существования перелома в прямых линиях зависимости $\lg d$ от $\lg t$ и $\lg C$ от $\lg t$ сделан вывод, что для твердой фазы, находящейся в равновесии с насыщ. CO_2 р-ром $MgHCO_3$, т-ра превращения $MgCO_3 \cdot 5\,H_2O$ в $MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$ лежит при 13,9°. Библ. 13 назв. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 5015.
В. Шацкий

12340. Разложение основных алюмо-аммониевых квасцов в псевдоожиженном слое. Изучение динамических свойств слоя и кинетики разложения. Л е с н е в и ч, Б р е т ш н а й д е р (Rozkład zasadowego siarczanu glinowo-amonowego w złozu fluidalnym. Badanie dynamicznych własności złoża i kinetyki rozkładu. L e ś n i e w i c z L., B r e t s z n a j d e r S.), Przem. chem., 1956, 12, № 7, 371—377 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследованы кинетика разложения основных алюмо-аммониевых квасцов (ОАК), полученных путем гидролиза алюмо-аммониевых квасцов, при обжиге в псевдоожиженном слое (ПС), а также свойства ПС. Вычислена и определена крит. скорость газа в ПС в интервале т-р 20—1200°, скорость свободного падения отдельных зерен ОАК в атмосфере продуктов сгорания при различных т-рах. Найдены кривые скорости разложения ОАК в ПС в зависимости от т-р в пределах 175—1030°; разложение с выделением воды происходит при 460—480°, отщепление окислов S — при т-ре ~1100°. При т-ре печи 1000° и 5,5-минутном обжиге получен продукт, содержащий 90% Al_2O_3, а при 12-минутном —95% Al_2O_3. Максим. конц-ия окислов S в ПС при обжиге составляла 14,5% при скорости газа в ПС 1,9 *см/сек*.
С. Яворовская

12341. Обжиг основных алюмо-аммониевых квасцов в псевдоожиженном слое. Л е с н е в и ч, Б р е т ш н а й д е р, Л у т ц е - Б и р к, П и с к о р с к и й (Prażenie zasadowego siarczanu glinowo-amonowego w złożu fluidalnym. L e ś n i e w i c z L., B r e t s z n a j d e r S., L u t z e - B i r k S., P i s k o r s k i J.), Przem. chem., 1956, 12, № 7, 378—382 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследован ход термич. разложения основных алюмо-аммониевых квасцов при повышенных т-рах в псевдоожиженном слое. Опыты проводились в печах (диаметр шахты 80 *мм*), снабженных питателем непрерывного действия, циклоном и беспламенной диафрагмовой горелкой. Обезвоживание сырья происходит при 480—520° при скорости подачи ~1620 *кг/м² час*. При 1000—1200° и скорости подачи 650 *кг/м² час* получается продукт с содержанием 93,6% Al_2O_3. Средние потери Al_2O_3 по отношению к исходному кол-ву составляли 3,8%. Наибольшая конц-ия окислов S 6,2%. После обжига получаются правильные и равномерные зерна Al_2O_3. Предварительными опытами с многополочной печью установлены следующие оптимальные условия: скорость тока воздуха 1,9—3,1 *см/сек*, скорость подачи сырья 3000—5000 *кг/м² час*, сопротивление кипящего слоя и полки 70 *мм* вод. ст., высота неподвижного слоя ~10 *см*.
С. Яворовская

12342. Применение шлака алюмината кальция на глиноземных заводах. М а д я р о ш и, Б а р т о к, Х е я (Kalcium-aluminát-salakok timföldgyári felhasználása. M a g y a r o s s y I s t v á n, B a r t o k D é n e s, H é j j a A n d r á s), Kohasz. lapok, 1954, 9, № 10, 467—474 (венг.)

Исследован Ca-Al-шлак, полученный синтетич. путем. Кол-во извлеченного Al_2O_3 из растворимых алюминатов, находящихся в Ca-Al-шлаке, не зависит от конц-ии р-ра Na_2CO_3, использованного при выщелачивании. При высокой конц-ии Na_2CO_3 в р-ре необходимо производить удаление SiO_2 (из-за его большого содержания). Использование р-ров Na_2CO_3 низкой конц-ии при большом их объеме создает нормальное содержание SiO_2, позволяющее производить процесс по методу Байера.
Д. Пюшпеки

12343. Определение стабильности хлорной извести термическим методом. М а к а р о в С. З., Сб. статей Всес. заоч. политехн. ин-та, 1955, вып. 9,52—64

Исследуется устойчивость хлорной извести (I) в зависимости от содержания воды и т-ры хранения. Кинетика разложения I изучается по кислородному распаду. Для двух изученных образцов кол-во выделившегося O_2 (величина S) линейно зависит от $\lg\tau$ (τ — время хранения) при постоянной т-ре (t). Для оценки устойчивости I автор использует тангенс угла наклона прямых, построенных в координатах $S - \lg\tau$, в зависимости от t. В образце I, содержащем 10% H_2O, после 5 лет хранения остаточное содержание активного хлора составляет ~26%. При этом указывается, что местное саморазогревание даже до 40° приводит к практически полному разложению I. Для образца I с содержанием H_2O 1,9% по (данным автора) потери для тех же условий не превышают 0,5% активного хлора.
А. Розовский

12344. Спекание карбида бора под давлением. Б р ы я к, М и с с о л ь, Б о я р с к и й (Spiekanie węglika boru pod ciśnieniem. B r y j a k E d m u n d, M i s s o l W i t o l d, B o j a r s k i Z b i g n i e w), Hutnik (Polska), 1956, 23, № 3, 117—125 (польск.)

Для увеличения механич. прочности карбида бора (КБ) изготовлены методом спекания под давлением сплавы B_4C-Fe, B_4C-Si и B_4C-FeSi. Применялись порошкообразные КБ с содержанием 19% С, ферросилиций с содержанием 42,7% и 74% Si и кремний состава 98,6% Si, 1,4% Fe и 0,02% С. Размер зерен $\leqslant$0,10 *мм*. Смеси порошков, содержащих 75—90% КБ перемешивались в вибрационной мельнице в течение 24 час., прессовались при давл. 125 *кГ/см²* и спекались при 1300—1400°. Иногда производилось дополнительное спекание в течение 2 час. при 1480—1500°. Сплавы исследовались металлографически и радиографически определялись твердость и истираемость С. Плотность полученных сплавов мало отличается от плотности чистого КБ. Сплавы состава B_4C-Fe давали трещины вследствие образования новой фазы. Все сплавы состоят из двух фаз и являются очень твердыми, хрупкими и трудно истираемыми.
С. Яворовская

12345. Ильменитовые и циркониевые наносы — новый источник сырья для получения титана. М а и е р у, С у п е р ч а н у (Aluviunile cu ilmenit şi zircon, noi surse de materii prime pentru industria produselor de titan. M a i e r u O., S u p e r c e a n u C.), Rev. chim., 1956, 7, № 3, 145-147 (рум.; рез. русс., нем.)

Приведены хим. и минералогич. характеристики наносных песков, найденных в Южном Карпатском массиве, состоящих в основном из $FeTiO_3$, $ZrSiO_4$, Fe_3O_4, TiO_2, гранатов, апатитов и др. Общее содержание металлич. руд в найденных песках достигает ~3%. Лабор. опыты по обогащению песков с помощью K_2HgJ_4 (уд. в. 3,2) позволили исключить большинство компонентов с уд. весом ниже 3 (кварц, полевой шпат и др.) и получить таким образом различные концентраты с содержанием 17—27% Ti и 0,3—0,4% Zr. Для промышленных целей рекомендуется осуществлять обогащение песков с помощью гидроциклонов или плотных сред.
Я. Матлис

12346. Исследование процесса гидротермической переработки апатита. В о л ь ф к о в и ч С. И., И л л а р и о н о в В. В., Р е м е н Р. Е. (Untersuchung

des hydrothermischen Aufschlusses von Apatit. Wolfkowitsch Semjon I., Illarionow Wladimir W., Remen Raissa E.), Chem. Technik, 1956, 8, № 9, 532—538 (нем.)
Перевод. См. РЖХим, 1955, 21634.

12347. Роль диссоциационного активирования в спекании окислов элементов с переменной валентностью. Леонов А. И., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1955, № 5, 805—808

Изучался механизм воздействия газовой среды на спекание окислов Cu, Fe и Mn. Опыты показали, что величина линейной усадки зависит от давления O_2 в печи. Так, при 1000° и выдержке в 1 час при давлении воздуха в печи в 760 *мм* рт. ст. линейная усадка для Fe_2O_3 равна 20% и для Mn_2O_3 21,95%; при той же т-ре и выдержке, но в вакууме 2 *мм* рт. ст., для Fe_2O_3 усадка возросла до 24% и для Mn_2O_3 до 24,8%. Аналогичные явления отмечены и для CuO. С. Туманов

12348. К вопросу восстановления окиси железа и железных руд твердым углеродом. I. Влияние количества углерода в исходной смеси на отношение CO/CO_2 в газовой фазе. II. Влияние количества углерода в исходной смеси на внешний вид получаемого продукта. Курчатов М. С., Докл. Болгар. АН, 1956, 9, № 2, 39—42; 43—46 (рез. нем.)

12349 К. Марганец. Салли (Manganese. Sully Arthur Henry. London, Butterworths Scient. Publ., 1955, xiv, 305 p.; ill., 40s.) (англ.)

12350 К. Хлор и отбеливающий состав. Накамура (塩素および塩素漂白剤・中村隆壽・技報堂，215頁，450圓，Гиходо, 1954, 215 стр., 450 иен) (япон.)

12351 Д. Исследование некоторых вопросов алюминотермического процесса получения кальция, стронция и бария. Жуковецкий В. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т цвет. мет. и золота, М., 1956

12352 Д. Добыча йода из буровых вод после извлечения брома. Булгакова К. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Гос. ин-т прикл. химии, Л., 1956

12353 П. Схема расположения аппаратов для разделения жидкой смеси перекиси водорода, воды и неорганических примесей. Зельнер, Кноп (Anordnung zum Trennen flüssiger Gemische von Wasserstoffperoxyd, Wasser und gegebenenfalls anorganischen Begleitstoffen. Sellner Josef, Knop Liebfried) [Riedel-de Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 940894, 29.03.56

Установка состоит из нескольких концентраторов (К) или дистилляторов, сепараторов (С) и ректификаторов (Р). К соединяют между собой последовательно или параллельно с помощью U-образных труб, а с соответствующими С и Р таким образом, чтобы пары из К поступали в соответствующий С и Р, а стекающая жидкость из Р и С в соответствующий К. Линия спуска конденсата из Р может подключаться к подводящей линии соответствующего К, либо к параллельно установленному К. Паровые линии параллельно установленных К могут подключаться к основным Р. Конденсат из Р может выводиться из цикла. К могут подключаться к вакууму, общему для всех, либо группами, либо каждый отдельно. К более высокой степени конц-ии подключаются к более высокому вакууму. Паровые линии нескольких К могут быть присоединены к общей ректификационной установке, оборудованной нагреваемыми либо охлаждаемыми сетчатыми тарелками. Приложены 4 схемы. Р. Франкфурт

12354 П. Способ брикетирования солей, предварительно высушенных в форме зерен. Дрессель (Verfahren zum Brikettieren von in körniger form vorliegenden trockenen Salzen. Dressel Werner) [Deutsche Solvay-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 927989, 23.05.55

Высушенную зерненую соль (NaCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3, $CaCO_3$) прессуют на вальцах, причем к соли добавляют 0,2—0,5% (от веса соли) стружки из дерева, металла или пластмассы. З. Мильман

12355 П. Способ получения цианидов щелочных металлов. Бретшнейдер (Verfahren zur Herstellung von Alkalicyaniden. Bretschneider Otto) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 917725, 9.09.54 [Chem. Zbl., 1954, 126, № 17, 3938 (нем.)]

Цианиды щел. металлов получают путем выщелачивания их, наряду с карбонатами, водой из твердого продукта синтеза, содержащего в-ва с высоким % C и тонкораздробленное Fe или его соединения. Образование ферроцианидов предотвращают тем, что т-ру при экстракции поддерживают $<60°$. Экстракционную смесь подогревают до т-ры $>35°$ в течение 30 мин. (предпочтительно <15 мин.). Б. Дяткин

12356 П. Пенная флотация. Феррис (Froth flotation. Ferris Lockwood W.) [Compania Salitrera Anglo-Lautaro]. Пат. США 2727626, 20.12.55

Разделение KNO_3, $NaNO_3$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, находящихся в смеси в виде твердых в-в, состоит из перевода смеси в форму водн. р-ра, насыщ. по отношению к компонентам. Добавлением соли алкиламина переводят KNO_3 в пену, а смесь $NaNO_3$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ остается в флотационном р-ре. Отделяющаяся пена насыщена KNO_3. При добавлении в оставшийся водн. р-р натрийлаурилсульфата в пене концентрируется $NaNO_3$, а $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ остается в пульпе. И. Зимаков

12357 П. Производство препаратов, содержащих безводные стекловидные фосфаты в форме порошка. Лидделл, Марксон (Herstellung von anhydrische, glasige Phosphate in Pulverform enthaltenden Präparaten. Liddell Robert William, Markson Alfred Augustus) [Joh. A. Benckiser G. m. b. H., Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 938423, 2.02.56

Способ отличается тем, что порошок тонкоизмельченного безводн. фосфата (напр., фосфата щел. металла) в смеси с другими порошкообразными в-вами (способными в присутствии воды вместе с возникающими в процессе продуктами превращения выделять газы) подвергают увлажнению с последующим частичным удалением воды в виде взвеси в газообразной среде. См. также РЖХим, 1955, 37740. В. Шацкий

12358 П. Способ производства сернокислого аммония из железного купороса. Циммерхакль (Způsob výroby síranu amonného ze zelené skalice. Zimmerhakl František). Чехосл. пат. 84026, 1.02.55

Способ получения $(NH_4)_2SO_4$ (I) из $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (II) (отходов Fe в травильных цехах) отличается тем, что I получают непосредственно в твердом виде без выпаривания. Для этого из II получают безводн. $Fe_2O(SO_4)_2$ (III) путем выветривания или перемешивания II в окислительной среде. После размола в дезинтеграторе III вносят в насыщ. р-р I и вводят в суспензию газообразный NH_3 в мол. отношении 1 : 1. Полученную смесь твердого I и $Fe(OH)_3$ (IV) подвергают горячему выщелачиванию маточным р-ром, поступающим из кристаллизатора. Горячие насыщ. р-ры вновь возвращают в кристаллизатор, из которого мелкие кристаллы подают непосредственно в центрифугу. Пример (в *кг*): 1000 железного купороса с содержанием ~98% II окисляют в 550 безводн. III и вдувают 120 NH_3. Получают смесь ~790 I и IV. Для р-ции требуется 124 *кг* воды и отработанных щелоков. После горячего выщелачивания получают (в *кг*): I 446 и IV 340, из которого после сушки получается 280 Fe_2O_3. И. Лосева

12359 П. Метод извлечения драгоценных металлов. Б а й л е р, Д а н н (Process for the recovery of precious metal values. B y l e r R a y m o n d E., D u n n R o b e r t C.) [The Merrill Co.]. Канад. пат. 517626, 18.10.55

Извлечение драгоценных металлов из руд, обрабатываемых методом цианизации, происходит при помощи сорбции их полиаминоанионообменной смолой при pH 8—11. После чего смола с поглощенными металлами отделяется от цианизационного р-ра и из нее в щел. среде при pH 13—14 десорбируют драгоценные металлы. И. Зимаков

12360 П. Метод извлечения драгоценных металлов. Б а й л е р, Д а н н (Process for the recovery of precious metal values. B y l e r R a y m o n d E., D u n n R o b e r t C.) [The Merrill Co.]. Канад. пат. 517625, 18.10.55

Для извлечения Ag и Au из древесного угля, в котором они сорбированы, патентуются способы: 1) Ag и Au десорбируют внесением угля в водно-аммиачный р-р, содержащий 28 вес.% NH_3. Полученные растворимые амины Ag и Au отделяют от угля и осаждают извлеченные металлы: 2) десорбция хорошо происходит в закрытом сосуде в водно-аммиачном р-ре под давл. 5,6—8,4 *кг/см*^{2} и при 4,5—32°. И. Зимаков

12361 П. Способ приготовления шенита. **А у т е н р и т** (Verfahren zur Herstellung von Schönit (Kalimagnesia). A u t e n r i e t h H a n s) [Verkaufsgemeinschaft Deutscher Kaliwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 926368, 12.01.56

Патентуется способ приготовления шенита (I) из KCl и $MgSO_4$ в водн. р-ре с получением (в маточном р-ре от разложения) максим. конц-ии $MgCl_2$. Разложение вначале проводят при 30—40° в метастабильной области, пересыщ. по леониту и каиниту, но ненасыщ. по $MgSO_4$; затем понижают т-ру до 25—30°, при которой KCl сосуществует с I и $MgSO_4$, с дальнейшим отделением I. KCl, $MgSO_4$ и H_2O в кол-вах, наилучших для достижения равновесия, можно выдерживать при 25—30°, затем смесь нагревать до 30—40° до полного растворения $MgSO_4$ и, наконец, снова охлаждать до исходной т-ры. Для разложения можно употреблять не H_2O, а р-ры I с пониженным содержанием $MgCl_2$ или K_2SO_4. Маточники после отделения I охлаждают и отделяют $MgSO_4$ и KCl; выделяющаяся смесь $MgSO_4$ и KCl от р-ра отделяется и возвращается в первую фазу процесса. В. Шацкий

12362 П. Способ получения карбида и (или) цианамида кальция. **К е с с** (Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid und/oder Kalkstickstoff. K a e s s F r a n z) [Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 934588, 27.10.55

Способ получения CaC_2 и (или) $CaCN_2$ с добавлением в-в, понижающих т-ру плавления, таких как CaF_2 (плавиковый шпат), отличается тем, что в-ва, понижающие т-ру плавления, в форме зерен величиной 3÷÷15*мм* (лучше 5÷10 *мм*) добавляют отдельно в каждую составную часть смеси (известь, уголь или антрацит) в кол-ве 1,5÷3,5 вес.% (предпочтительней 2,5), считая на исходную смесь. Полученный CaC_2 вместе с азотом превращают в $CaCN_2$ без других добавок. Б. Энглин

12363 П. Способ регенерации трифторида бора и безводного фтористого водорода из водных растворов. **Р о л ь ф с** (Verfahren zur Rückgewinnung von Bortrifluorid und wasserfreier Flußsäure aus wässerigen Lösungen. R o h l f f s G e r h a r d) [Harpener Bergbau-A.-G.]. Пат. ФРГ, 938964, 9.02.56

Для регенерации BF_3 и безводн. HF из водн. р-ров на 1-й стадии получают прибавлением BaF_2 или SrF_2 бортетрафторид Ba или Sr. Затем отделяют жидкость, а остающуюся сухую соль разлагают при нагревании на $BaF_2(SrF_2)$ и BF_3, причем последний поглощается, напр., в анизоле, откуда он удаляется при нагревании. На 2-й стадии процесса добавляют к отогнанной жидкости (р-р HF) фторид щел. металла; образующийся бифторид щел. металла отделяют от воды и при нагревании соли получают фторид щел. металла и безводн. HF. Процесс проводится в присутствии вспомогательной жидкости с уд. весом значительно выше 1, не смешивающейся с водой и разб. HF и не растворяющей тетрафторид и бифторид (напр., хлорбензол). При отгонке жидкости на 1-й стадии вспомогательная жидкость возвращается в реакционный сосуд. Процесс может быть полностью или частично непрерывным, причем фторид щел. металла и $BaF_2(SrF_2)$ можно использовать повторно. В. Шацкий

12364 П. Способ приготовления высокодисперсных смесей, содержащих кремнекислоту. **П о д ш у с** (Verfahren zur Herstellung von hochdispersen, Kieselsäure enthaltenden Gemischen. P o d s c h u s E r n s t) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ, 937414, 5.01.56

Р-ры силиката щел. металлов осаждают р-рами солей, основание которых относительно труднорастворимо в воде и имеет щел. р-цию. Образующийся осадок обрабатывают р-ром соли металла, у которой анион образует с катионом соли 1-го р-ра труднорастворимую соль. Далее осадок от 1-го разложения перерабатывают в свежем состоянии. Гидроокись металла 2-го р-ра соли должна быть менее растворима, чем гидроокись катиона 1-го р-ра. При этом 1-е разложение проводится полностью посредством применения стехиометрич. кол-ва или избытка р-ра соли или же неполностью (при избытке осадка). В. Шацкий

12365 П. Способ получения чистых германиевых или кремниевых галогенидов. **Р о з е н б е р г е р** (Verfahren zur Herstellung reinen Germanium- bzw. Siliciumhalogenids. R o s e n b e r g e r G e o r g) [Siemens & Halske A.-G.]. Пат. ФРГ 922466, 17.01.55

Галогениды Ge и Si (промежуточные продукты при получении чистых Ge и Si для использования их в качестве полупроводников) очищают от растворяющихся в них галогенидов других металлов (Fe, Cu и особенно As и Sb) путем превращения их в легко отделяемые соединения восстановлением при помощи неблагородных металлов (Zn, Sn, Mg) или H_2 в момент его выделения. Металлы вводятся в смесь в виде стружки. H_2 получают при взаимодействии к-ты (не реагирующей с очищаемым галогенидом — HCl, HBr), в которую помещается смесь с неблагородным металлом (Zn, Mg), или при электролизе электролита (не реагирующего с $GeHal_4$-HCl). При действии Zn и Mg As^{3+} и Sb^{3+} переходят в элементарный As и Sb; Fe^{3+} — в Fe^{2+} (при нагревании до кипения); Zn и Mg галогениды переходят соответственно в $ZnHal_2$ или Mg Hal_2; при действии водорода $AsHal_3$ и $SbHal_3$ переходят в AsH_3 и SbH_3; $FeHal_3$ и $CuHal_2$ частично в $FeHal_2$ и CuHal и остальное в Fe и Cu. Все эти продукты легко отделяются от Ge- и Si-галогенидов. Улетучивающийся $GeHal_4$ или $SiHal_4$ возвращается обратно посредством дефлегмации. Э. Кириченко

12366 П. Получение двуокиси титана, обладающей природной кристаллической структурой. **М е р к е р, Э с п е н ш и д** (Lapidifical titanium dioxide and method of making same. M e r k e r L e o n, E s p e n s c h i e d H e l m u t) [National Lead Co.]. Канад. пат. 514603, 12.07.55

Способ получения TiO_2, имеющей размер частиц, не превышающих 0,5 μ и способной к образованию из расплава отдельных кристаллов рутила, состоит в прокаливании аммоний-титан-сульфата при т-ре 850—1100° в течение 1—2 час. до полного удаления составных групп $(NH_4)^+$ и $(SO_4)^{2-}$. Оставшаяся TiO_2 имеет рутильную кристаллич. структуру. В. Борисова

12367 П. Очистка тетрахлорида титана. Леви (Purification of titanium tetrachloride. Levy Joseph Peppo). Пат. США 2725350, 29.11.55

Контактируют $TiCl_4$ с активной Cu и отгоняют чистый $TiCl_4$. Каталитически активную Cu получают обработкой ее одним из в-в — летучие спирты, альдегиды и кетоны, затем испаряют это летучее в-во в вакууме. Предохраняя до употребления Cu от контакта с атмосферой, контактируют эту Cu с $TiCl_4$. В. Шацкий

12368 П. Способ получения фосфора и глинозема. (Procédé de préparation de phosphore et d'alumine et les produits obtenus par ce procédé) [Knapsack-Griesheim A.-G.]. Франц. пат. 1084455, 19.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 546 (франц.)]

Получают фосфор и глинозем, исходя из руды, фосфатов и кокса. Плавка шлака и феррофосфора производится двумя раздельными операциями. Ю. Михайленко

12369 П. Способ получения хлористого тионила. Йонас, Люг (Verfahren zur Herstellung von Thionylchlorid. Jonas Heinz, Lueg Paul) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 939571, 23.02.56

$SOCl_2$ получают р-цией обменного разложения SO_3, S_2Cl_2 и Cl_2 при умеренно повышенной т-ре, причем реагирующие в-ва пропускают над активированным углем в таком соотношении, чтобы на 1 *г-моль* SO_3 приходилось $\geqslant 2$ *г-атомов* S и 6 *г-атомов* Cl. Пример. Через трубку объема 350 *см*^{3}, наполненную гранулированным углем (активированным K_2S) пропускают при 180° пары (*г/час*): S_2Cl_2 135, SO_3 80 и Cl_2 (газ) 150. После охлаждения в холодильнике получают 325 *г* в час конденсата 86%-ного $SOCl_2$. Неразложившиеся исходные в-ва и промежуточный SO_2 возвращаются в процесс, так что выход составляет ~100%. И. Лосева

12370 П. Способ получения концентратов металлического железа и TiO_2 из руд, содержащих ильменит (Procédé de production de concentrés de fer metallique et des concentrés de TiO_2 à partir de minerais contenant de l'ilménite et produits conformes à ceux obtenus) [Titan Co A/S]. Франц. пат. 1092910, 28.04.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 5, 960 (франц.)]

Ильменит восстанавливают в определенном температурном интервале с прибавлением небольших кол-в определенных шлакообразующих в-в. Затем восстановленную руду измельчают для отделения металлич. Fe от концентрата, содержащего большое кол-во TiO_2. Ю. Михайленко

12371 П. Способ получения тетракарбонила железа. Хейнцелер (Verfahren zur Herstellung von Eisentetracarbonyl. Heintzeler Manfred) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 928044, 23.05.55

Комплексное соединение тетракарбонилгидрида Fe состава $H_2Fe_3(CO)_{11} \cdot NR_3$ (где не менее чем один R — органич. основание, остальные R — водород или органич. основания) обрабатывают при обычной или повышенной т-ре конц. к-той, предпочтительно муравьиной. Пример. 20 *г* влажного N-метилпирролидинкарбонилгидрида железа, содержащего 13 *г* сухого в-ва, растворяют в 100 *мл* $CH_3(OH)$ и после добавления 50 *мл* конц. HCl -к-ты получают 9 *г* $Fe(CO)_4$. Г. Антонов

12372 П. Способ получения железного порошка для приготовления постоянных магнитов. Неель (Verfahren zur Gewinnung von Eisenpulver zur Herstellung von permanenten Magneten. Neel Louis) [Soc. d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Acieries electriques d'Ugine]. Пат. ФРГ 939085, 16.02.56

Приготовляют р-р, содержащий формиат, оксалат или ацетат Fe и кислородсодержащую соль (напр., формиат или оксалат) одного или нескольких металлов, окислы которых имеют высокую теплоту образования (напр., Ca, Mg, Al или Cd) в таком кол-ве, чтобы при кристаллизации выделялось с кристаллами 0,1—10% CaO или другого металла. Затем разлагают полученные кристаллы при т-ре <500° в нейтр. или восстановительной атмосфере до получения металлич. Fe. В. Шацкий

12373 П. Получение твердого хромового ангидрида (Manufacture of solid chromic anhydride) [Diamond Alkali Co.]. Англ. пат. 739760, 2.11.55

Обрабатывают р-р бихромата щел. металла конц. H_2SO_4. Полученный осадок отделяют и плавят с твердым (или насыщ. р-ром) бихроматом щел. металла; при этом образуется два разделяемые слоя; нижний слой состоит из чистого CrO_3. В. Борисова

12374 П. Способ переработки карбонилов, содержащихся в газовой или жидкой среде, частично замещенных карбонилов или карбонилгидридов никеля или кобальта. Хейнцелер, Кутепов (Verfahren zur Aufarbeitung von in Gasen oder flüssigen Medien enthaltenen Carbonylen, teilsubstituierten Carbonylen oder Carbonylwasserstoffen des Nickels oder Kobalts. Heintzeler Manfred, Kutepow Nikolaus von) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 933753, 6.10.55

Соединения карбонилов, содержащиеся в газообразной или жидкой среде, с помощью обработки легко восстанавливающимися солями тяжелых металлов при обычной или повышенной т-ре переводят в соли Ni или Co, в которых анион является анионом применяемой соли тяжелого металла. Пример: $Ni(CO)_4 + 2HgCl_2 \rightarrow NiCl_2 + Hg_2Cl_2 + 4CO$. Л. Херсонская

12375 П. Способ осветления мутных растворов неорганических солей путем декантации. Будан (Verfahren zum Klären von Trüben anorganischer Salzlösungen durch Dekantieren. Budan Gerhard) [Wintershall A.-G.]. Пат. ФРГ 931591, 11.08.55

Мутные р-ры, осветляемые декантацией, пропускают через твердые частицы способных адсорбировать поверхностноактивных в-в, таких как флотационные средства и (или) продукты полимеризации и конденсации (напр., полиакрилнитрил или производные винилуксусномалеиновой к-ты). Одновременно мутные р-ры обрабатывают звуковыми волнами частотой ~1 *кгц* с амплитудой колебаний соответственно плотности мути. В р-ры прибавляют также смачивающие в-ва, способные разорвать ионную или дипольную оболочку. З. Мильман

См. также: Получение редких металлов 11430. Окислы с магнитной проницаемостью 12632. Каталитич. синтез H_2O_2 11303. Синтез HCN 13071. Соли: извлечение соединений F, V, Ti, U 12379; люминесц. и поглощения р-ров солей 10872; исслед. метафосфатов Sn и др. 10913

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

12376 П. Люминесцентные экраны (Fluorescent screens) [Du Pont de Nemours & Co., E. I.]. Англ. пат. 719600, 719603, 1.12.54 [Photogr. Abstrs, 1955, 35, № 2, 122 (англ.)]

Пат. 719600. Суспензию люминесцентного в-ва в связующем, состоящем из смеси нерастворимого в воде простого эфира целлюлозы (ЭЦ) и нитроцеллюлозы (I) в отношении 0,1—3 : 1 и содержащем р-ритель с высокой т-рой кипения для сложных ЭЦ, распределяют поверх тонкого слоя из сложного ЭЦ, который нанесен на тонкую поверхность. Наносят подложку и, снимая с поверхности, получают люминесцентный экран, защищенный пленкой сложного ЭЦ. Между люминесцент-

ным слоем и подложкой можно наносить окрашенный слой.

Пат. 719603. Возможно в качестве связующего применять смесь I и полимера сложного эфира акриловой к-ты (II) (полиметилметакрилат) в высококипящем р-рителе для ацетатцеллюлозного слоя. Соотношение I : II от 0,4 : 1 до 8 : 1. Б. Гугель

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы: *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

12377 П. Катализатор для производства газообразного хлористого водорода. Мита, Асано (鹽酸ガス製造用觸媒・末田秀夫, 淺野泰資)[三菱化成工業株式會社, Mitsubishi Kosei Kogyo Kabushiki Kaisha] Япон. пат. 5871, 14.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 22, 16369 (англ.)]

Активированный уголь обрабатывали до поглощения им 10 вес.% $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $FeCl_2$ или $CrCl_3$. Катализатор сушили, нагревали до 350° и пропускали через него HCl (газ), содержащий 1% Cl_2 и 2% H_2, с объемной скоростью 250. Время, необходимое для появления Cl_2 в выходящем газе, составляло: при активированном угле без добавки 7—11 мин., при добавке $ZnCl_2$ или $NiCl_2$ 8—10 мин., $FeCl_2$ 55—60 мин., $CuCl_2$ или $CrCl_3$ >3 час. Г. Рабинович

12378 П. Химическое никелирование (Chemical plating with nickel) [General American Transportation Corp.]. Австрал. пат. 166559, 2.02.56

Ванна для хим. никелирования каталитич. материала состоит в основном из водн. р-ра солей Ni, гипофосфита и алифатич. аминокислоты и/или ее соли. В. Борисова

См. также: Нагревание слоя катализатора 14222. Катализаторы: синтез из CO и H_2 11286, 12938; синтез углеводородов 11272; синтез H_2O_2 из элементов 11303. Регенерация 13082, 13110

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

12379. Проблемы экономии в фосфатной промышленности. Уаггаман, Рулман (Conservation problems of the phosphate industry. Waggaman William H., Ruhlman E. Robert), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, part 1, 360—369 (англ.)

Обзор достижений и путей усовершенствования методов добычи и обогащения природных фосфатов (ПФ), использования низкосортных ПФ, переработки ПФ без затраты H_2SO_4 или с меньшим ее расходом; использования тепла, образующегося при сжигании элементарного P; извлечения соединений F, V, Ti и U, использования гипса и побочных продуктов электровозгонки P. Библ. 27 назв. Е. Бруцкус

12380. Обогащение низкопроцентных фосфоритов с помощью гидроциклона. Сообщение I. Шрёдер, Беднарский (Wzbogacanie niskoprocentowych fosforytów przy pomocy hydrocyklonu. Komunikat I. Schroeder J., Bednarski S.), Przem. chem., 1956, **12**, № 2, 111 (польск.; рез. русс., англ.)

Описан гидроциклон, при применении которого из местного фосфорита, содержащего 15,35% P_2O_5, был получен концентрат с содержанием 21,18% P_2O_5. Выход при обогащении составлял > 87,8%. Е. Бруцкус

12381. Технические и экономические факторы в производстве обычными методами удобрений с высоким содержанием водорастворимой P_2O_5. Хигнетт (Technical and economic factors involved in production of fertilizers of high water-soluble P_2O_5 content by conventional processes. Hignett T. P.), Commerc. Fertilizer, 1956, **92**, № 5, 23—24, 26, 67 (англ.)

Обсуждается вопрос об экономичности произ-ва смешанных удобрений (СУ) с высоким содержанием P_2O_5 в водорастворимой форме (ВР) в связи с тем, что ряд агрономич. опытов показал повышение урожая при применении таких СУ. Содержание ВР зависит от степени аммонизации и типа суперфосфата. При полной аммонизации высокопроцентные СУ, полученные на основе двойного суперфосфата, содержат больше ВР, чем низкопроцентные СУ, полученные на основе простого суперфосфата. Сравнение стоимости СУ 3-12-12, 5-20-20, 10-10-10 и 12-12-12 с различным содержанием ВР показывает, что для СУ определенного состава увеличение содержания ВР повышает стоимость произ-ва. Во многих случаях при увеличении содержания полезных в-в в СУ можно экономично увеличить содержание ВР. Е. Бруцкус

12382. Физико-химические исследования в области фосфатов магния. Белопольский А. П., Шпунт С. Я., Шульгина М. Н. В сб.: Исследования по прикл. химии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 107—148

Изучены растворимости в системах, представляющих интерес для произ-ва суперфосфата и других фосфорных удобрений из фосфоритов Кара-Тау, содержащих Mg: тройной MgO — P_2O_5 — H_2O при 0—130° и четверной MgO — CaO — P_2O_5 — H_2O при 10—130°. Обнаружены твердые фазы (ТФ): $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (I), $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (II), $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (III) и $Mg(H_2PO_4)_2$ (IV). В тройной системе растворимость I возрастает с ростом конц-ии P_2O_5 в р-ре и остается практически постоянной во всем интервале изученных т-р. Растворимость II, III и IV падает при повышении конц-ии P_2O_5 в р-ре и возрастает при повышении т-ры. Верхний предел стабильности II 58°; III стабилен от 10 до 130°; IV стабилен до 130°. В интервале т-р 0—130° найдены 3 инвариантные точки состава (в %): 1) при 58° P_2O_5 38,5, MgO 9,5, ТФ I, II и III; 2) при 10° P_2O_5 58,9, MgO 3,2, ТФ II, III и IV; 3) при 130° P_2O_5 54, MgO 12,7, ТФ I, III и IV. Построена политерма тройной системы в интервале т-р 0—130°. В четверной системе фосфаты Ca мало изменяют растворимость фосфатов Mg. Поля насыщения последних представлены на изотермах растворимости узкими полосками, примыкающими к соответствующим ветвям изотермы тройной системы. Фосфаты Mg оказывают значительное высаливающее действие на фосфаты Ca. Во всем интервале т-р 0—130° стабильны I и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (V), поля насыщения которых граничат друг с другом. Температурные пределы существования II, III и IV в тройной системе сохраняются и в четверной. В интервале т-р 0—130° найдены 3 инвариантные точки состава (в %): 1) при 10° P_2O_5 59,5, MgO 3,2, CaO 0,1, ТФ V, II III и IV; 2) при 58° P_2O_5 38,5, MgO 8,9, CaO 0,6, ТФ V, I, II и III; 3) при 130° P_2O_5 52, MgO 12,3, CaO 0,6, ТФ V, I, III и IV. Диаграммы использованы для расчета жидкой фазы суперфосфатов из фосфорита Кара-Тау. Установлено, что при охлаждении этих суперфосфатов кристаллизуется только V, а соли Mg остаются в р-ре. Е. Бруцкус

12383. Влияние на урожай нитрофосфатов с высоким содержанием глинозема. Де-Мент, Сиц (Crop response to high-alumina nitric phosphate fertilizers. DeMent Jack D., Seatz Lloyd F.), J. Agric. and Food Chem., 1956, **4**, № 5, 432—435 (англ.)

Вегетационные и полевые опыты показали, что для ряда с.-х. культур нитрофосфаты (I), приготовленные из флоридской фосфатной руды с высоким содержанием Al_2O_3, оказались несколько менее эффективными, чем двойной суперфосфат или нитрофосфаты (II), приготовленные из флоридского желвакового фосфорита, особенно при низком содержании водорастворимой формы

P_2O_5 в I; при большем содержании водорастворимой формы P_2O_5 эффективность I увеличивается. При действии в течение 1 года I оказались одинаково эффективными с II и со смешанными удобрениями при одинаковом содержании водорастворимой формы P_2O_5; все эти удобрения менее эффективны, чем двойной суперфосфат.
Е. Бруцкус

12384. **Относительная эффективность веществ для опудривания гранул.** Кумаган, Хардести (Relative effectiveness of granule coating agents. Kumagai Rikio, Hardesty John O.), J. Agric.and Food Chem.,1956,4,№ 2,132—135(англ.)

Исследовано влияние 17 различных опудривающих в-в на слеживаемость гранулированного удобрения N-P-K 12-12-12. Слеживаемость определяли по сопротивлению лепешки при раздавливании. За исключением вермикулита и перлита (вулканич. стекла), обладающих плохой адгезией к гранулам, наиболее эффективными оказались в-ва с малым насыпным весом (гидрат SiO_2, синтетич. силикаты Mg и Ca, диатомит, которые при опудривании в кол-ве 2% снижали слеживаемость на 71—54%; менее эффективны, даже в кол-ве 3%, в-ва с бо́льшим насыпным весом (каолинитовые, монтмориллонитовые и пирофиллитовые глины, $CaCO_3$ и др.). Слеживаемость неопудренного удобрения снижается при увеличении срока вызревания от 1 до 8 суток и увеличении размера гранул. Слеживаемость опудренного удобрения не зависит от срока вызревания, незначительно увеличивается при уменьшении размера правильных гранул, значительно — при разбитых гранулах того же размера и уменьшается при увеличении кол-ва опудривающего в-ва от 1 до 3%.
Е. Бруцкус

12385. **Улучшения удобрений.** Саукелли (Fertilizer amendments. Sauchelli Vincent), Agric. Chemicals, 1956, 11, № 5, 42—43, 123 (англ.)

При введении $MnSO_4$ в гранулы простого суперфосфата фиксация Mn в почвах уменьшается, так как ввиду кислотности почвы около гранул Mn остается в растворимом состоянии. Недостаток Mn не наблюдается при кислотности почвы <pH 6 и начинается при pH 6,4. Приведены результаты опытов по применению $MnSO_4$ совместно с NPK-удобрениями, полученными из суперфосфата и сульфатов NH_4 и K. Указываются преимущества, достигаемые при известковании почвы материалами необходимого качества. Е. Бруцкус

12386. **Структурообразующие удобрения.** Вершинин П. В., Удобрение и урожай, 1956, № 8, 7—12

Обзор органич. удобрений, повышающих водопрочность почвенной структуры. Приведены также данные об активировании микробиологич. деятельности и о повышении урожая с.-х. культур при применении таких удобрений: вискозы, торфяного клея (гумата K) и смоляного (канифольного) клея. Е. Бруцкус

12387 П. **Способ получения известковоаммиачной селитры.** Бантин, Мосбруггер, Шифферс (Verfahren zur Herstellung von Kalkammonsalpeter. Banthien Hans, Moosbrugger Franz, Schiffers Bernd) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 940403, 15.03.56

При взаимодействии $CaCO_3$ с NH_4NO_3 для предупреждения образования сильно гигроскопичного $Ca(NO_3)_2$ и $(NH_4)_2CO_3$, разлагающегося с выделением NH_3, при получении известковоаммиачной селитры (ИС) смешивают водн. р-р NH_4NO_3 с тонкоизмельченным известняком, добавляя при этом к одному или к обоим компонентам, предпочтительно в виде конц. р-ра и при т-ре до 150°, соль Mg или Ca или их смесь, растворенную в р-ре NH_4NO_3 в кол-ве 0,05—1,5%, напр. 0,15% MgO, или 0,3—3, 5% CaO (в расчете на ИС с содержанием 20% N), напр. $MgSO_4$, доломит или соль Mg, содержащую анион, вызывающий осаждение Ca-ионов в водн. р-ре. Пример. 1800 вес. ч. 97%-ного водн. р-ра NH_4NO_3 при 140° смешивают с 57 ч. 87%-ного р-ра $Ca(NO_3)_2$, а затем с 75 ч. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. К смеси при 125° добавляют измельченный известняк, а затем гранулируют и сушат. Потери N составляют ~0,15%. Г. Рабинович

12388 П. **Фосфорные удобрения и способ их получения** (Phosphate fertilizers and a process for their preparation) [Thyssenhütte A.-G., A. Hüttenwerk Horde A.-G., Hüttenwerk Huckingen A.-G., Westfalenhütte Dortmund A.-G.]. Англ. пат. 721876, 12.01.55

Удобрения, состоящие в основном из фосфата Ca, получают плавлением фосфата, быстрым охлаждением и гранулированием расплава так, чтобы продукт имел 95% частиц размерами 0,05—1 *мм*, «бо́льшую энергию, чем силикакарнотит» (термин объяснен в патенте) и стекловидную структуру. Более крупные частицы измельчают; 5% частиц размером <0,05 *мм* можно оставить в продукте. Чем больше соотношение $P_2O_5 : (SiO_2 + B_2O_3 + Al_2O_3$ и т. п.), тем меньше должны быть частицы. Охлаждение можно производить водой или паром, но при этом стекловидная структура получается только при наличии в фосфатах эквивалентного или бо́льших кол-в метасиликатов, боратов, алюминатов и т. п. Независимо от кол-в этих в-в охлаждение можно производить воздухом или газом при отсутствии воды или пара, а также соприкосновением с металлич. поверхностью, охлаждаемой водой. Патентуются устройства для охлаждения воздухом. Поверхность расплавленного фосфата, напр. томасшлака, подвергаемого охлаждению, можно увеличить с помощью вспенивающих в-в, напр. смолы, распыленного масла, воздуха с коксовой пылью, подаваемого в конвертор для выдувания шлака или навстречу шлаку, вытекающему из конвертора. В большинстве случаев, за исключением томасшлака, фосфат плавят в окислительных условиях в шахтных печах, нагреваемых нефтяными или газовыми горелками. При применении кокса, дающего восстановительные условия, потерю P уменьшают добавлением Fe, Fe-руды или фосфата с большим содержанием Fe, или плавлением природного фосфата с доменным шлаком или другими стеклообразующими добавками, напр. Mg-минералами или шлаками, алюминатами, боратами, силикатами, соединениями щел. металлов и фторидами. Е. Бруцкус

12389 П. **Способ производства дикальцийфосфата для применения в качестве удобрения или кормовой добавки** (Process for the manufacture of dicalcium phosphate for use as a fertilizer or an additive to animal feeding stuffs) [Oesterreichische Stickstoffwerke A.-G.]. Англ. пат. 719278, 1.12.54

Природный фосфат разлагают HNO_3, при желании реакционную массу фильтруют или центрифугируют, вытяжку выпаривают досуха, нагревают при т-ре ≤250° для удаления HNO_3 до тех пор, пока осадок в основном не будет свободен от $Ca(H_2PO_4)_2$, и выщелачивают водой $Ca(NO_3)_2$, который затем извлекают из р-ра выпариванием. Оставшийся $CaHPO_4$ пригоден в качестве удобрения или кормовой добавки; в последнем случае массу, полученную азотнокислотным разложением, перед фильтрованием обрабатывают CaO для осаждения F в виде CaF_2. Е. Бруцкус

12390 П. **Способ получения цитратнорастворимого удобрения, содержащего главным образом дикальцийфосфат** (Process for the production of a citrate-soluble fertilizer containing mainly secondary calcium phosphate) [Oesterreichische Stickstoffwerke A.-G.]. Англ. пат. 735086, 10. 08. 55

Вытяжку, полученную разложением природного фосфата минер. к-той, напр. HNO_3 или HCl, нейтрализуют при 20—50° щел. в-вом в кол-ве, достаточном для осаж-

дения F и других примесей, но недостаточном для осаждения значительного кол-ва дикальцийфосфата (ДФ), нагревают пульпу до т-ры $\geqslant 75°$ (95°), отделяют, при желании, осадок, охлаждают до 20—50° и осаждают ДФ добавлением остального кол-ва щел. в-ва, напр. NH_3, NH_3 в р-ре NH_4NO_3, известкового молока, р-ра соды. При применении р-ра NH_4NO_3 его можно регенерировать и использовать снова после отфильтрования ДФ и осаждения Ca из $Ca(NO_3)_2$ действием $(NH_4)_2CO_3$. Нагревание и охлаждение можно проводить в теплообменниках. Если при получении вытяжки кол-во минер. к-ты было достаточным для выделения всей H_3PO_4 и других к-т и для соединения со всеми основаниями, то в первой ступени применяют 35—50% щел. в-ва. Пример. Природный фосфат разлагают HNO_3, осаждают F и другие примеси при 40° р-ром $NH_3 + NH_4NO_3$, пульпу нагревают до 95°, охлаждают ее и осаждают ДФ указанным р-ром при 40° и pH 4. Е. Бруцкус

12391 П. **Аппаратура для производства удобрений.** **Констан** (Apparatus for fertilizer manufacture. Constant Antime) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey]. Пат. США 2713534, 19.07.55

Разложение природного фосфата (ПФ) минер. к-той, в частности HNO_3 и получение удобрений согласно пат. США 2635955 проводят в следующих установленных каскадом и соединенных герметично аппаратах: 1) 1-й реактор — ванна с перегородкой, рубашкой для охлаждения и несколькими вертикальными мешалками, обеспечивающими циркуляцию и перемешивание пульпы, полученной при р-ции ПФ с HNO_3; 2-й реактор — полуцилиндрич. с мешалкой (на горизонтальном валу), в котором к пульпе, содержащей H_3PO_4 и $Ca(NO_3)_2$ добавляется ПФ, причем образуется $Ca(H_2PO_4)_2$ и получается «фосфонитрат»; 3) гранулятор — корыто с двухвальной мешалкой, в котором материал смешивается с тонкоизмельченным конечным продуктом, служащим затравкой для кристаллизации, и с небольшим кол-вом тонкоизмельченного ПФ для покрытия гранул и нейтр-ции выделяющихся кислых газов или 3а) гранулятор — вращающийся барабан, охлаждаемый изнутри; 4) бункер готового продукта; 5) элеватор; 6) сита, с которых мелочь направляется в реактор 1-й; 7) башня для поглощения окислов N и осушки воздуха серной к-той; 8) вентилятор для циркуляции воздуха через аппаратуру. При применении вместо HNO_3 смеси O_2 или воздуха с окислами N, полученными, напр., при окислении NH_3, смесь газов вводят в абсорбер, в пульпу, отводимую из реактора 1-го и содержащую главным образом $Ca(H_2PO_4)_2$; окислы N быстро и полностью поглощаются пульпой, так как они реагируют с $Ca(H_2PO_4)_2$ с образованием H_3PO_4. При применении H_2SO_4 и HNO_3 сначала разлагают ПФ H_2SO_4, а затем подают пульпу в реактор 1-й (одновременно можно добавлять ПФ); конц-ия к-т должна быть такой, чтобы продукт содержал менее 4 молей H_2O на 1 моль $Ca(NO_3)_2$. Способ позволяет получать различные продукты (N—P 7,5—15 при разложении одной HNO_3, 4—16 при $H_2SO_4+HNO_3$). Можно добавлять K, NH_4 и т. п. в различных стадиях процесса. Е. Бруцкус

12392 П. **Способ производства фосфатных продуктов.** **Ле-Барон** (Process for producing phosphate materials. Le Baron Ira M.) [International Minerals and Chemical Corp.]. Пат. США 2722472, 1.11.55

Вызревший суперфосфат выщелачивают водой или р-ром $Ca(H_2PO_4)_2$ и отделяют нерастворимый остаток. К фильтрату I добавляют 6 вес.% известняка или соответствующее кол-во CaO и отфильтровывают осадок I, содержащий большую часть F. К фильтрату II, содержащему ~15% P_2O_5 и 0,04% F при соотношении CaO: P_2O_5=0,9, добавляют 12 вес.% известняка и отделяют осадок II, содержащий главным образом $CaHPO_4$, который сушат и применяют в качестве кормовой добавки. Осадок I смешивают с р-ром, полученным выщелачиванием свежего суперфосфата, сушат пульпу и получают удобрение, состоящее главным образом из $Ca(H_2PO_4)_2$ и содержащее ~56% усвояемой P_2O_5. Е. Бруцкус

12393 П. **Материал для удобрения, компоста и теплообразующей набивки для парников в садоводстве и сельском хозяйстве.** **Кристенсен** (Dünge-, Kompostierungs- und wärmeerzeugendes Mittel für Frühbeetpackungen im Gartenbau und in der Landwirtschaft. Christensen William Georg Alfred). Пат. ФРГ 933989, 6.10.55

Отходы брожения (ОБ) в произ-ве пенициллина и других антибиотиков в свежем состоянии абсорбируют торфяным мхом (ТМ) и сбраживают вместе с ним при 20—60° до получения массы, стойкой при хранении. Соотношение ТМ (при 75% сухого в-ва): ОБ (при 24% сухого в-ва) можно изменять от 1 : 1 до 1 : 13. Добавление ОБ к ТМ целесообразно проводить по частям, чередуя с сушкой полученной смеси. Е. Бруцкус

См. также: Содержание микроэлементов в почвах 11544

ПЕСТИЦИДЫ

Редактор *Ю. А. Баскаков*

12394. **Химические средства защиты растений и их применение.** **Мельников Н. Н.**, Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 2, 160—173

Обзор. Библ. 200 назв. М. Галашина

12395. **Инсектициды.** **Хейли** (The insecticides. Haley Thomas J.), Calif. Med., 1956, 84, № 4, 258—264 (англ.)

Обзор. Химия, формы применения, фармакология и токсикология хлорорганич. и фосфорорганич. инсектицидов. Библ. 54 назв. К. Бокарев

12396. **Успехи в области синтеза и применения инсектицидов и гербицидов.** **Хассалл** (Progresos en la sintesis y aplicación de insecticidas y herbicidas. Hassall K. A.), Industria y quimica, 1955, 17, № 6, 344—346, 348 (исп.)

Обзор, содержащий сведения об инсектицидах группы хлорированных углеводородов (ДДТ, ГХЦГ, альдрин, дильдрин, хлордан и токсафен), фосфорорганич. инсектицидах (паратион, шрадан, димефокс и мипафокс), акарицидах (азобензол, *n*-хлорфениловый эфир бензолсульфокислоты и *n*-хлорбензил-*n'*-хлорфенилсульфид) и гербицидах (неорганич., нитроалкилфенолах, 2,4-Д и родственных ей соединений, группах фенилдиметилмочевины и фенилкарбаминовой к-ты). Библ. 18 назв. К. Бокарев

12397. **Химикаты для борьбы с вредителями.** **Гопкинс** (Pest control chemicals. Hopkins D. P.), Manufact. Chemist, 1956, 27, № 5, 189—191 (англ.)

Обзор достижений в области хим. борьбы с вредителями. Против грибковых заболеваний сеянцев *Pinus radiata* хороший эффект дали фенилмеркурацетат, метоксиэтилмеркурсиликат, фенилмеркурхлорид, этилмеркурхлорид, каптан и коранил. Комплекс поливинилпирролидона с йодом обладает инсектицидными, акарицидными и фунгицидными свойствами и проявляет антифитотоксич. эффект при смешении с сильными гербицидами избирательного действия. Указано также на значение синергистов, содержащих 3,4-метилендиоксифеноксигруппу. Е. Гранин

12398. **Инсектициды и фунгициды, апробированные на 1956 г. государственным испытанием.** —(Specialpraeparater anerkendte af Statens Forsøgsvirksomhed i

Plantekultur til bekaempelse af plantesygdomme og skadedyr. Gyldig for året 1956.—), Tidsskr. planteavl., 1956, 59, № 5, 811—843 (дат.)

Опубликован список инсектицидов и фунгицидов, выпускаемых датскими фирмами, прошедших государственную апробацию в Дании, действительную на 1956 г., анализ этих препаратов, их назначение и дозировка. К. Герцфельд

12399. **Системные инсектициды. Растущее значение их в мировом сельском хозяйстве. Меткаф** (The systemic insecticides. Growing importance in world agriculture. Metcalf Robert E.), Chem. Trade J. and Chem. Engr, 1956, **138**, № 3603, 1497—1498 (англ.)

Сообщение о хим. составе, свойствах и применении системных инсектицидов. Шрадан (I) — смесь равных кол-в окта-метилтетрамида пиро- и декаметилпентамида трифосфорной к-ты — применяется в Англии против *Tetranychus telarius* и *Phorodon humuli* на хмеле при норме расхода 450—1200 *л/га* 0,0004%-ного водн. р-ра (две обработки с промежутком в 5 недель). В США 0,16%-ный водн. р-р I при норме расхода 0,560 *кг/га* применяют для защиты хлопчатника от *T. bimaculatus*, *T. atlanticus* и *Aphis gossypii*. Димефокс-*бис*-диметиламидфторфосфорной к-ты применяется в Англии для смачивания почвы под хмелем для борьбы с *T. telasius* и *P. humuli*. Систокс — смесь (65 : 35). 0,0-диэтил-0-2-этилмеркаптоэтил-и 0-0-диэтил-S-2 этилмеркаптоэтилтиофосфатов, а также метасистокс — смесь (7:3) 0,0-диметил-0-2-этилмеркаптоэтил-и 0,0-диметил-S-этилмеркаптоэтилтиофосфатов) применяются в США на яблонях и грушевых деревьях для борьбы с клещиками и тлями в конц-ии 0,0002%; расход 0,420 *кг/га*; на хлопчатнике — против тлей и клещиков; на цитрусовых в Калифорнии — против красного цитрусового клещика. Ограниченно используются для экспериментов 0,0-диметил-0-карбметокси-1-метилфосфат, 0,0-диэтил-0-(3-метилпиразолил-5-фосфат, изопестокс — *бис*-моноизопропиламид фторфосфорной к-ты. Последний эффективен в конц-ии 0,05—0,15% для борьбы с тлей и клещиками на фруктовых деревьях, хмеле, овощах, сахарной свекле, табаке, декоративных растениях и цветах. Наиболее важное направление в использовании системных инсектицидов — протравливание семян для защиты ростков от насекомых. Тимет и его 2-изопропильный аналог в лабор. испытаниях при норме расхода 40 *кг/т* семян хлопчатника убивает коробочного долгоносика и листового червя на ростках спустя 2 недели. Препятствием к широкому применению системных инсектицидов на пищевых продуктах является токсичность остатков в плодах. М. Галашина

12400. **Условные названия пестицидов. Оно** (農藥の名稱・大野稔)，防蟲科學， Ботю кагаку, Scient Insect Control., 1956, **21**, 2, 54—62 (англ.; рез. япон.)

Приведены торговые наименования 240 пестицидов и их действующие начала, указаны также синонимы. К. Швецова-Шиловская

12401. **Мыло как растекатель и инсектицид. Сривастава, Сривастава** (Soap as spreader and insecticide. Srivastava Uma Shankar, Srivastava Prem Dulare), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 2, 266—267 (англ.)

Мыло (I) широко применяют в различных инсектицидных препаратах как растекатель. Миним. кол-ва I в воде, требующиеся для смачивания листьев различных растений, равны 0,2—0,5%. Если I добавляют у инсектициду только в качестве растекателя, то следует прибавлять его ⩽0,5%. 4%-ный р-р I действует как инсектицид против *Sihpocoryne indcbrassicae* Das. К. Бокарев

12402. **Применение гексахлорана для борьбы с почвообитающими вредителями. Ботвина М. П.,** Уч. зап. Казанского ун-та, 1956, **116**, № 1, 199—202

Обработка почвы 25%-ным дустом ГХЦГ на фосфоритной муке путем сплошного рассева в дозе 40 *кг/га* дает снижение численности проволочников *Selatosomus latus* F., *S. aeneys* L., *Agriotes sputator* L., *A. obscurus* L. и *A. lineatus* L. на 78,6%; 12%-ный дуст ГХЦГ на тальке в дозе 80 *кг/га* вызывает 70%-ную смертност проволочников, а в дозе 40 *кг/га* — 80—96%-ную личинок клубеньковых долгоносиков *Sitona flavescens* March., *S. lineatus* L. и *S. hispidulus* F. Отмечено стимулирующее действие ГХЦГ на развитие пшеницы. А. Грапов

12403. **Полевые опыты с дустами ДДТ для борьбы с личинками** *Simulium* **в районе Золотого Берега. Ноэл-Бакстон** (Field experiments with DDT in association with finely divided inorganic material for the destruction of the immature stages of the genus *Simulium* in the Gold Coast. Noel-Buxton M. B.), J. W. Afric. Sci. Assoc., 1956, **2**, № 1, 36—40 (англ.)

В результате полевых опытов с дустами ДДТ установлено, что ДДТ достаточно эффективен против *Simulium arcticum* Mall в дозе 0,03 *мг/кг* речной воды. М. Галашина

12404. **Изучение в лабораторных условиях чувствительности** *Heliothis zea* (Boddie) **и** *H. virescens* (F.) **к ДДТ и эндрину. Мак-Ферсон, Ньюсам, Руссел** (Response of *Heliothis zea* (Boddie) and *H. virescens* (F.) to DDT and endrin in laboratory toxicity studies. McPherson J. E., Nowsom L. D., Roussel J. S.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 3,368—371 (англ.)

Лабораторное изучение токсичности 10%-ного дуста ДДТ (I) по отношению к 6 возрастам личинок *H. zea* (Boddie) и *H. virescens* (F.) показало, что 1, 2 и 3-возрасты личинок обоих видов очень чувствительны к I. В 4-м возрасте многие личинки выживают. Лишь немногие личинки 5 и 6 возрастов гибнут при дозировке >16 *кг/га* I. Смесь ГХЦГ + ДДТ + S (3:5:40) дает аналогичные результаты. Местное нанесение на личинку ДДТ и эндрина показало, что *H. zea* более восприимчива к обоим инсектицидам, чем *H. virescens*, которые не проявляют возрастного различия в восприимчивости к ДДТ на ростках бобов сои и черной мохнатой вике. М. Галашина

12405. **Опыт применения диазинона и хлорофоса в борьбе с мухами, устойчивыми к хлорированным углеводородам. Набоков В. А., Ларюхин М. А., Никифорова А. В.,** Мед. паразитол. и паразитар. болезни, 1956, **25**, № 3, 256—258

Изучено действие диазинона (I) и хлорофоса (II) на мух, устойчивых к ДДТ. Эмульсия I в дозе 1— 2 *г/м²* дает 100%-ную смертность мух в течение 30—47 дней, II в дозе 2 *г/м²* — в течение 30 дней. I в указанных дозах обеспечивает гибель комаров и клопов. А. Грапов

12406. **Действие деметона и шрадана на** *Peregrinus maidis* (Ashm.) **и на его яйцееда** *Cyrtorhinus mundulus* (Breddin). **Верма** (Effects of demeton and schradan on *Peregrinus maidis* (Ashm.) and its egg-predator, *Cyrtorhinus mundulus* (Breddin). Verma Jit Singh), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 1, 58—63 (англ.)

Контактная токсичность шрадана (Ш) для кукурузной цикадки (КЦ) *P. maidis* в 3 раза выше, чем для яйцееда (Я) *Cyrtorhinus mundulus* (Breddin), действие деметона (Д) на оба вида почти одинаково и проявляется быстрее, чем действие Ш. Д токсичнее Ш для КЦ в 13 раз, а для Я — в 48 раз. При замачивании семян кукурузы в р-ре Д (10 *мг/мл*) растения оставались токсичными к КЦ в течение 6 недель после посадки; Ш не эффективен. Опрыскивание растений Ш (13 *мг/л*) или Д (1 *мг/л*) приводит через 24 часа

к 100%-ной гибели КЦ как на обработанных, так и на необработанных листьях кукурузы. Через корневую систему кукурузы оба инсектицида поглощаются в течение 48 час., однако Д намного более токсичен для КЦ и Я, чем Ш. Д, в отличие от Ш, может также убивать КЦ путем фумигационного действия через листья. В полевом опыте Д (0,047 *кг* на 100 *л*) через неделю после опрыскивания снизил численность КЦ на 98%, а ДДТ (0,238 *кг* 50%-ного смачивающегося порошка на 100 *л*) только на 73%, но действие ДДТ более продолжительно. Д поражал Я почти также сильно, как и ДДТ. При опрыскивании Д фитотоксичен. Е. Гранин

12407. **Влияние различных температур и пиперонилбутоксида на действие малатиона на чувствительные и устойчивые к ДДТ разновидности комнатных мух. Раи, Афифи, Фрайер, Рон** (The effects of different temperatures and piperonyl butoxide on the action of malathion on susceptible and DDT-resistant strains of house flies. Rai Lallan, Afifi Saad E. D., Fryer H. C., Roan C. C.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 3, 307—310 (англ.)

Установлены значительные различия: а) в действии малатиона (I) и I + пиперонилбутоксид (II) на *Musca domestica*; б) в ответных р-циях чувствительных и устойчивых к ДДТ разновидностей; в) в действии различных т-р. II являются антагонистом I для обоих видов мух. Е. Гранин

12408. **К вопросу выделения концентрированного светлого инсектицидного препарата из пиретрума** (*Chrysanthemym cinerariaefolium*). **Гогуадзе В. П., Пхендзе Т. А., Энукидзе П. Я., Япвили Г. И.,** Сб. тр. Тбилисск. н.-и. хим.-фармацевт. ин-та, 1955, 7, 123—132

Описано извлечение олеорезина (I) из сухих цветов далмацкой ромашки сухим дихлорэтаном (II) при комнатной т-ре и при кипении II. Хлористый Са (III), помещенный в ток кипящего I, снижает активность I, медный купорос (МК) и глина тиха-аскане (ТА) повышают ее. С ТА получается также инсектицидный дуст. Обработка изоамиловым спиртом или метанолом (IV) в присутствии МК привела к снижению активности I, а IV в присутствии III — к повышению ее. Спиртовые р-ры осветляются основным ацетатом Pb. А. Грапов

12409. **Химическая оценка пиретринов. Копе** (Evaluation chimique des pyréthrines. Une revue des publications récentes. Copet A.), Bull. agric. Congo Belge, 1956, **47**, № 2, 333—340 (франц.; рез. флам.)

Обзор способов анализа пиретринов. Библ. 27 назв. К. Бокарев

12410. **Сравнительная характеристика мышьяксодержащих инсектицидов, применяемых для опрыскивания в Болгарии. Богданов** (Сравнителна характеристика на употребяваните в България арсен съдържащи инсектициди за пръскане. Богданов Васил Т.), Науч. тр. М-во земед. Сер. растениевъдство, 1956, **1**, № 2, 41—48 (болг.; рез. русс., англ.)

Охарактеризованы выпускаемые з-дом им. Ангела Вылева парижская зелень (I), арсенаты Pb (II) и Ca (III). Приведены нормы контроля качества I, II, III и отмечена их недостаточность, а также предложены другие показатели. Даны сравнительные результаты анализов хим. состава и физ. свойств, а также биологич. испытаний, импортировавшихся арсенатов и производимых в Болгарии. Отмечается, что по всем свойствам производящиеся в Болгарии арсенаты не уступают импортным, а в некоторых отношениях превосходят их. М. Каплун

12411. **Опрыскивание плодовых деревьев после цветения. Ковачевский, Балевский** (Следцъфтежни пръскания на овощните дървета. Ковачевски Ив., Балевски А.), Овощарство и градинарство, 1954, № 2, 9—12 (болг.)

Отмечено, что в результате поражения болезнями и вредителями плодовых деревьев в Болгарии гибнет до 50% урожая фруктов. Несмотря на это еще не предпринимается комплексная система хим., механич., агротехнич. и биологич. борьбы с болезнями и вредителями. Наибольшее значение, по мнению авторов, имеют хим. меры борьбы. Приведены методики опрыскивания яблонь, груш, слив, черешен, персиковых и абрикосовых деревьев (после цветения) для борьбы с вредителями и болезнями. Рекомендуются бордосская жидкость, известково-серный отвар, препараты Ba, ГХЦГ, арсенаты Pb и Ca, ДДТ, парижская зелень, паратион и никотин-сульфат. Перечислены болезни и вредители, против которых эффективны указанные препараты. М. Каплун

12412. **Меры борьбы с жуком** *Popillia japonica*. **Уитком б** (Controlling the Japanese beetle. Whitcomb W. D.), Horticulture, 1956, **34**, № 7, 390—393 (англ.)

Описаны признаки японского жука и его гусениц, способы их распространения, образ жизни, а также хим. и биологич. меры борьбы с ним. Против гусениц эффективны хлордан (I) (11,2 *кг/га*) и дильдрин (II) (3,36 *кг/га*) в виде 5%-ных дустов и гранулированных препаратов. I и II можно применять в виде препаратов для опрыскивания в конц-ии 0,001% по действующему началу (1000 *г/га*). Срок действия обработки до 5 лет. Против взрослых жуков опрыскивают суспензией ДДТ или опыливают 10%-ным дустом ДДТ. Применяют также метоксихлор (III) и малатион (IV). Смеси ДДТ + IV и ДДТ + IV + III более эффективны, чем каждый в отдельности. Малину и подобные растения обрабатывают ротеноном, пиретрумом или другими неядовитыми инсектицидами. М. Галашина

12413. **Токсикологические испытания новых препаратов против вредителей хлопчатника и трав. Флягина А. В.,** Итоги работ Всес. н.-и. ин-та хлопководства, 1954 (1956), № 4, 72—75

Изучено действие на грызущих вредителей — гусениц карадрины (К), хлопковой (ХС) и озимой совок (ОС), личинок и жуков фитономуса (Ф) — хлортена, хлорированного камфена (I), концентрата хлортена с ДДТ, хлориндана (II), метафоса (III), тиофоса и вофатокса. Против гусениц К, ХС и ОС лучшие результаты показал II, против Ф-I. Против сосущих вредителей — паутинного клещика, акациевой и бахчевой тли — использовались те же препараты, а также карбофос I и эфирсульфонаты I и II. Наиболее активен III и за ним другие фосфорорганич. препараты. А. Грапов

12414. **Разработка дустов на местных наполнителях для борьбы с вредителями хлопчатника и трав. Степанов Ф. А., Зайнутдинов С. А.,** Итоги работ Всес. н.-и. ин-та хлопководства, 1954 (1956), вып. 4, 66—71

Изучение кувасайских глин (КГ) в качестве наполнителей дустов ДДТ и ГХЦГ показало, что серая КГ обладает высокой гигроскопичностью и непригодна как наполнитель. Розовые КГ удовлетворительны по гигроскопичности; высокое содержание Fe_2O_3 (6,25, 8,95 и 11,5%) не оказывает отрицательного влияния на стабильность дустов. Эффективность 5,5%-ного дуста ДДТ на КГ против хлопковой совки такова же, как и на тальке. 12%-ный дуст ГХЦГ на КГ дал прибавку урожая люцерны на 21,4%, на тальке на 23,0%. 30%-ный дуст ГХЦГ при норме расхода 2 и 4 *кг/га* высоко эффективен против саранчи. Отальккованные породы Канского месторождения (отальккованные, хризатиловые, сине-голубые антигоритовые и светло-зеленый

серпентиниты) мало гигроскопичны и инертны. Дусты ДДТ и ГХЦГ на этих наполнителях обладают полной хим. и физ. стабильностью. Дуст ДДТ на них не уступает по действию на гусениц карадрины дусту на тальке. А. Гранов

12415. Применение инсектицидов на хлопчатнике. Лейн (Applying insecticides to cotton. Layne Thomas B.), Southwest. Crop. and Stock, 1956, 10, № 6, 11, 65—66 (англ.)

Описаны способы механизированной обработки хлопчатника инсектицидами против розового коробочного червя и других вредителей. М. Галашина

12416. Борьба с насекомыми — переносчиками инфекции. Гупта (Insects of medical importance. Gupta P. N.), Antiseptic, 1956, 53, № 7, 507—519 (англ.)

Кратко описаны циклы развития насекомых и клещей — переносчиков инфекционных заболеваний и указаны основные способы и средства их уничтожения. Из хим. средств используются следующие: против взрослых комаров — ДДТ, ГХЦГ, хлордан (I), пиретрум (II), аллетрин (III); личинок — ДДТ, ГХЦГ, минер. масла, парижская зелень, ларвицидные газы; комнатных мух — лучшее средство 5%-ный р-р ДДТ в керосине, в местах выплода предпочтительны гаммексан (IV) и I; против мух, устойчивых к ДДТ, рекомендуют IV, I, дильдрин или II с синергистом — пиперонилбутоксидом; москитов (вид *Phlebotomus*) 2,5—5%-ный р-р ДДТ в керосине; блох (вид *Xenopsylla*) — опыливание скота деррисом; опрыскивание поверхностей и вдувание в крысиные норы ДДТ, IV и II; платяных вшей — 10%-ный дуст ДДТ; головных вшей — 5%-ный р-р ДДТ в тахинном масле, 5%-ный р-р летана в керосине, 1 ч. IV и 50 ч. масла какао, 25%-ный тиоцианат, II с добавкой динитроанизола и др.; клещей (вид *Ornithodorus*) — суспензии 10%-ного ДДТ (1,95 *кг* на 100 $м^2$) и 1%-ного IV (1,077 $г/м^2$); I и токсафен (2,24—3,36 *кг/га*) в дустах; вид *Trombicula* — дуст ГХЦГ 9 *кг/га*, эмульсии I и токсафена 2,24 *кг/га* токсиканта, 12%-ный р-р ГХЦГ в циклогексаноне 6,7—14,6 *кг/га* при применении с самолета; постельных клопов — фумигация, опрыскивание р-рами II или дерриса в керосине, газолине или бензоле, 5%-ная эмульсия ДДТ, метоксихлор (особенно токсичен); тараканов — 5%-ный р-р ДДТ; против устойчивых к ДДТ рыжих тараканов лучше использовать II, ГХЦГ, приманки с NaF; фумигацию SO_2. Е. Гранин

12417. Борьба с южной садовой листоблошкой — новым вредителем хлопчатника в Южной Калифорнии. Рейнолдс, Дил (Control of the southern garden leafhopper, a new pest of cotton in Southern California. Reynolds H. T., Deal A. S.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 3, 356—358 (англ.)

Описаны повреждения, наносимые листоблошкой, хлопчатнику и опыты защиты от *Empoasca fabae* и *Empoasca solana* с помощью инсектицидов. Испытаны ДДТ, пертан (I), токсафен (II), дильдрин (III), паратион (IV), деметон (V), диазинон (VI), малатион (VII) и хлортион (VIII). В 1952 г. лучший результат был получен от ДДТ, в 1953—1954 гг. ДДТ оказался менее эффективным. Предполагается устойчивость листоблошек к ДДТ. Из испытанных хлорированных углеводородов I дал лучший результат. Из фосфорсодержащих инсектицидов на хлопчатнике IV, V и VI дали хорошие результаты, а VII и VIII мало эффективны, но достаточно активны для борьбы с листоблошками на других культурах. М. Галашина

12418. Токсичность некоторых новых синтетических инсектицидов для долгоносика на батате. Сатпатхи (The toxicity of some new synthetic pesticides to sweet potato weevil. Satpathy J. M.), Sci. and Culture, 1956, 21, № 11, 688 (англ.)

Предварительные испытания паратиона (I), дильдрина (II), хлордана и ДДТ против *Cylas formicarius* Fb. (*Curculionidae*), проведенные в течение 1955 г., показали, что I в виде 0,02%-ной и II 0,25%-ной эмульсий перспективны для борьбы с долгоносиком на батате. М. Галашина

12419. Экспериментальное авиаопрыскивание для борьбы с листоверткой. Дейвис, Уотерс, Айлер, Мартино, Марш (Experimental airplane spraying for spruce budworm control. Davis J. M., Waters W. E., Isler D. A., Martineau R., Marsh J. W.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 3, 338—341 (англ.)

Авиаопрыскивание проводили 3 различными опрыскивателями: со средним диаметром трубки 300, 150 и 80 μ при дозах ДДТ 135, 290 и 500 *г/га*. Максим. смертность листовертки получена при опрыскивании ДДТ в период 4 и 5 возраста личинок при дозе 500 *г/га*. Лучшие результаты получены при среднем размере капель (диаметр трубки опрыскивателя 150 μ). При этом для достижения 95%-ной смертности личинок 4 и 5 возрастов достаточно 135 *г/га*, при тонком и грубом распылении 270 и 290 *г/га*. М. Галашина

12420. Изучение системных инсектицидов для борьбы с мозаичной болезнью сахарного тростника и ее переносчиками. Шарпантье (Systemic insecticide studies for control of vectors and sugarcane mosaic in Louisiana. Charpentier Leon J.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 3, 413—414 (англ.)

Против переносчика болезни тли *Hysteroneura setariae* (Thos.) испытаны метацид (I), шрадан (II) и систокс (III) в норме 2,34 *л* технич. продукта в 187 *л* воды на *га*. На первый день после опрыскивания I и III дали 100%-ную гибель тли, II — 78%; на 15 день III дал полную гибель, I — 88% и II — 47%. Однако дальнейшие опыты показали, что уничтожение тли не дает эффективной борьбы с болезнью. I, II и III не действуют на тростникового червеца *Pseudococcus boninsis* Kuw. Е. Гранин

12421. Кумулятивное действие сублетальных доз инсектицидов на комнатных мух. Хадавей (Cumulative effect of sub-lethal doses of insecticides on houseflies. Hadaway A. B.), Nature, 1956, 178, № 4525, 149—150 (англ.)

Изучено действие γ-ГХЦГ, ДДТ, дильдрина (I) и диазинона (II) на женских особях комнатных мух, ранее не подвергавшихся действию инсектицидов. Обработку проводили нанесением на мух с помощью микробюретки керосиновых р-ров, содержащих 0,25% γ-ГХЦГ, 1% ДДТ, 0,07% I или 0,25% II. Наименьшим кумулятивным действием обладает ГХЦГ. М. Галашина

12422. Вредители цитрусовых. Пател, Талгери (Pests of citrus. Patel G. A., Talgeri G. M.), Farmer (India), 1956, 7, № 6, 85—90 (англ.)

Описано восемь видов вредителей цитрусовых культур, встречающихся в штате Бомбей, и указаны мероприятия по борьбе с ними. М. Галашина

12423. Новые инсектициды и митициды для борьбы с вредителями цитрусовых. Лихти (New insecticides, miticides in citrus pest control. Lichty Ralph), Calif. Farmer, 1956, 204, № 11, 591 (англ.)

Указаны вредители цитрусовых, против которых наиболее эффективны паратион, малатион, ДДТ, дильдрин, систокс, овотран и хлорбензилат. Е. Гранин

12424. Химическая борьба с комарами в Калифорнии. Гейб (Chemical control of mosquitoes in California. Geib A. F.), Proc. and Papers 23 Annual Conf. Calif. Mosquito Control Assoc., 1955, Turlock, Calif. [1955], 82—86 (англ.)

Обсуждение способов и форм применения инсектицидов (ДДТ, ГХЦГ, токсафен, ЭПН, хлордан и др.) для борьбы с комарами в Калифорнии. К. Бокарев

12425. Химическая борьба с комарами в тропиках. Хесс (Chemical control of mosquitoes in the tropics. Hess Archie D.), Proc. and Papers 23 Annual Conf. Calif. Mosquito Control Assoc., 1955, Turlock, Calif. [1955], 76—80 (англ.)

Обзор мер, применяемых в тропич. странах для борьбы с комарами. В качестве инсектицидов применяют ДДТ, ГХЦГ, их смесь, дильдрин, хлордан. Обсуждаются проблемы устойчивости комаров к инсектицидам. К. Бокарев

12426. Результаты полевых испытаний инсектицидов для борьбы с комарами в Орегоне в 1953—1954 гг. Гофман (Results of 1953—54 field tests with insecticides for control of mosquitoes in Oregon. Hoffman Robert A.), Proc. and Papers 23 Annual Conf. Calif. Mosquito Control Assoc., 1955, Turlock, Calif. [1955], 80—82 (англ.)

Для борьбы с личинками и взрослыми комарами вида *Aedes* испытан хлордан (I), гептахлор (II), ЭПН, линдан (III), ГХЦГ, малатион (IV) и хлортион (V). Действие II на личинок подобно действию ДДТ. I в дозе 0,11 *кг/га* уничтожает 99—100% личинок, развившихся в воде, образовавшейся от таяния снега, и в дозе 0,22 *кг/га* уничтожает 99—100% личинок, выросших в воде, применяемой для орошения. Эмульсии ЭПН действуют несколько слабее ДДТ. III и ГХЦГ по действию на взрослых комаров близки к ДДТ. Прибавление к I и ГХЦГ хлорированного скипидара не улучшает их действия. При конц-ии 1,1 *кг/га* IV эффективнее V против взрослых *Aedes*. Однако оба менее эффективны, чем хлорированные инсектициды. К. Бокарев

12427. Эффективность некоторых фосфорорганических и других инсектицидов в виде аэрозолей против комаров. Гьюллин, Питерс (Effectiveness of some organic phosphorus and other insecticides as aerosols against mosquitoes. Gjullin C. M., Peters Richard F.), Proc. and Papers 23 Annual Conf. Calif. Mosquito Control Assoc., 1955, Turlock, Calif. [1955], 111—112 (англ.)

Аэрозоли малатиона и хлортиона более эффективны против взрослых комаров (*Culex tarsalis* Coq. и *Aedes nigromaculis* (Lud.), устойчивых к хлорированным инсектицидам, чем ДДТ и ГХЦГ, содержащий 11% γ-изомера. 0,125%-ный пиретрум еще менее эффективен. Аэрозоль, приготовленный из р-ра хлортиона в дизельном масле, более эффективен, чем аэрозоль из водн. эмульсии ксилольного р-ра хлортиона. К. Бокарев

12428. Оздоровление местности — первоочередная мера в борьбе с комарами. Дейвис (Sanitation comes first in mosquito control. Davies A. G.), Municip. Engng, 1956, № 3472, 714 (англ.)

Для борьбы против взрослых комаров рекомендуется опрыскивание местности препаратами ДДТ (между 6 час. 30 мин. и 9 час. утра). Для борьбы с личинками на поверхности водоемов создают пленку масла или нефти. При добавке в масло ДДТ пленка становится ядовитой и по отношению к взрослым комарам. Водоемы со стоячей водой рекомендуется обрабатывать не реже раза в 14 дней, с проточной — чаще (в зависимости от скорости течения). Хим. меры не заменяют осушения болот и т. п. М. Галашина

12429. Новый метод биологического определения остатков инсектицидов. Берчфилд, Харцелл (A new bioassay method for evaluation of insecticide residues. Burchfield H. P., Hartzell Albert), Profess. Paper. Boyce Thompson Inst. Plant Res., 1955, 2, № 13, p. 112—123 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 7384.

12430. Определение следов октаметилтетраамида пирофосфорной к-ты (шрадан) в растениях. Хит, Клу, Оттер, Парк (Determining traces of octamethylpyrophosphoramide (schradan) in crops. Heath Dennis F., Cleugh Joan, Otter Irmgard K. H., Park Peter O.), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 3, 230—233 (англ.)

Описан метод, позволяющий отделить шрадан (I) от экстрагирующихся вместе с ним растительных в-в. 50 *г* образца растирают с 50 *мл* воды, центрифугируют, осадок промывают водой, соединяют водн. вытяжки, прибавляют 1 н. NaOH для того, чтобы изменить pH с 8 до 10, и дважды экстрагируют равным объемом хлф. Эмульсию разрушают центрифугированием. Хлф. экстракт фильтруют, упаривают до 25 *мл*, отгоняют хлф. в аппаратуре для микроперегонки, перегоняют I, переносят его в колбу Кьельдаля, прибавляют 5 *мл* 10 н. H_2SO_4 и 0,3 *г* персульфата аммония, упаривают до появления дыма, прибавляют небольшое кол-во воды, снова упаривают, разбавляют водой в делительной воронке до 7 *мл*, прибавляют 2,5 *мл* р-ра молибдата аммония и 8 *мл* *изо*-C_4H_9OH, встряхивают 30 сек., органич. слой промывают 2 × 5 *мл* 1 н. H_2SO_4, переносят, смывая 2 *мл* *изо*-C_4H_9OH, в другую делительную воронку, прибавляют 15 *мл* разб. р-ра $SnCl_2$, встряхивают 30 сек. органич. слой переносят в колбу и доводят до метки C_2H_5OH. Поглощение измеряют при λ=7350 A. Метод позволяет определить 66 — 93% внесенного в-ва в зависимости от образца и применим для анализа в-в с летучестью, равной или большей чем у I.

К. Швецова-Шиловская

12431. Остатки паратиона на яблоках, бобах и айве после опрыскивания. Барр, Кларк, Джэкс (Parathion spray residue on apples, beans, and quinces. Barr Helen E., Clark P. J., Jacks H.), N. Z. J. Sci. and Techn., 1956, B37, № 5, 623—625 (англ.)

Остатки паратиона (I) после опрыскивания определяют колориметрически: 500—800 *г* образца экстрагируют бензолом, восстанавливают, диазотируют и копулируют. Кол-во I на яблоках после девяти опрыскиваний в сезон (последнее опрыскивание за 4,5—6 недели до сбора урожая) составляет 0,18 *мг/кг*; на бобах через 7 дней после опрыскивания в среднем 0,10 *мг/кг*, через 16 дней 0,03 *мг/кг*; на айве, обработанной в сезон 7—8 раз, через 10 дней после опрыскивания 0,38 *мг/кг*.

С. Иванова

12432. Влияние препаратов для борьбы с болезнями и вредителями масличной розы на качество розового масла. Сообщение I. Стайков (Влияние на препаратите за борба с болестите и неприятелите по маслодайната роза върху качеството на розовото масло. 1 съобщ. Стайков Васил М.), Науч. тр. М-во земед. Сер. растениевъдство, 1956, 1, № 2, 25—40 (болг.; рез. русс., англ.)

Исследовано влияние ДДТ (5%-ный дуст), бордосской жидкости (1%-ный р-р) (I), I с 3% смоляных мыл, тиофоса (0,05%-ный р-р) (II), никотинсульфата (0,2%-ный р-р) (III), парижской зелени (0,15-ный р-р) (IV), арсената Cu (0,60%-ный р-р) (V), сольбара (1%-ный р-р) (VI) и ГХЦГ (12%-ный дуст) на качество розового масла (РМ), выделенного из лепестков *R. damascena* Mill., обработанных указанными препаратами. Качество РМ устанавливалось по уд. весу, рефракции, поляризации, т-ре замерзания, кислотному числу, эфирному числу, числу омыления, ацетильному числу и содержанию алкоголей (свободных, связанных и суммы). Приведены таблицы, показывающие изменение этих величин при обработке лепестков инсектофунгицидами. Установлено, что ДДТ и II не влияют на показатели РМ, I, IV, V, изменяют показатели РМ, но эти отклонения от государственных стандартов изменчивы; VI и ГХЦГ изменяют цвет и аромат РМ. При употреблении II в РМ найдены большие остатки. I представляет опасность для сборщиков лепестков и пчел, посещающих розовые плантации. Автор счи-

тает, что применение I для обработки розовых плантаций недопустимо и рекомендует только ДДТ. М. Каплун

12433. Изучение противогрибковых веществ. IV. Сравнение противогрибковой активности некоторых синтетических соединений. Сибасаки, Тэруи (抗微物質に關する研究.第4報・既知合成物質の抗菌作用の比較・芝崎勳, 照井堯造), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, **33**, № 5, 216—223 (япон.; рез. англ.)

Изучали противомикробное действие различных синтетич. соединений. Наиболее активными оказались (по убыванию активности): *п*-фенилфенол, хинокитиол *п*-бензилфенол, кислая фракция масла Thuja, оксиметилизопропилбензол, бензойная к-та, верзен, сорбитовая к-та. Определены консервирующие свойства указанных в-в при добавлении в различные пищевые продукты. Сообщение III см. РЖХимБх, 1956, 17303. И. Чертков

12434. Противогрибковые свойства 1,2,3,4-тетрагидрофлуоренона-9. Квак, Родригес-Перейра (Antifungal properties of 1.2.3.4-tetrahydro-9-fluorenone. Quak Fred, Rodrigues Pereira A. S.), Antonie van Leeuwenhoek. J. Microbiol. and Serol., 1956, 22, № 2, 177—189 (англ.)

На патогенных для человека и растений грибках изучены фунгистатич. и фунгицидные свойства 1,2,3,4-тетрагидрофлуоренона-9 (I). По активности в подавлении спор I равен $CuSO_4$, но значительно слабее тетраметилтиурамдисульфида. I очень активен против патогенных для человека грибков (дерматофитов) и *Candida albicans*. I в большей степени обладает фунгицидными, чем фунгистатич. свойствами, тогда как 2-диметиламино-6-β-диэтиламиноэтоксибензотиазол более фунгистатичен, чем фунгициден. К. Бокарев

12435. Новые фунгициды в борьбе против мильдью винограда. Левицкий Г. Д., Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 4, 39—40

Обработка виноградника 1%- и 2%-ным фуклазином (I), бордосской жидкостью, 1%- и 1,5%-ным динитророданбензолом с медью (II) снижает кол-во листьев, пораженных мильдью, с 11,9 до 0,9—1,3%; 0,5%; 2,6—3,8% соответственно. Ожогов листьев, соцветий и ягод при обработке I и II не наблюдается. И. Мильштейн

12436. Исследование медных фунгицидов, наполнителем которых является мел ВК, в борьбе с мильдью винограда. Фолтын (Výskum možnosti použitia medňatých fungicídov s plnidlom V-K kriedy proti peronospóre vínnej révy. Foltyn Oskár), Pol'nohospodárstvo, 1956, **3**, № 3, 289—298 (словац.; рез. русс., нем.)

Описан новый фунгицид (I), изготовленный из мела ВК, пропитанного $CuSO_4$. I эффективен для борьбы с мильдью винограда и устойчив к смыванию дождем из-за малой величины частиц. 4-кратное опыливание I равно по эффективности 3-кратному опрыскиванию бордосской жидкостью (II). Рекомендуется дополнять опрыскивание II опыливанием I, особенно в период цветения винограда. Опыливание можно производить при росе и сразу после дождя, так как влажные листья повышают способность I к прилипанию. Препарат не фитотоксичен. И. Мильштейн

12437. К вопросу о методах изучения эффективности летучих протравителей. Земанек (Příspěvek k metodám pro studium účinnosti mořidel se zvláštním zřetelem k mořidlům těkavým. Zemánek Jiří.), Sbor. Českosl. akad. zeměd. věd. Rostl. výroba, 1955, 28, № 8, 653—668 (чеш.; рез. русс., нем.)

Разработаны методы определения эффективности протравителей (II). Споры головни вонючей (Tilletia tritici), распыленные на увлажненной поверхности почвы в чашках Петри, подвергались действию паров II, помещенных на стеклянный кружок, покрытый парафином и находящийся в углублении в почве. Опыты проводятся при т-ре 5 или 10°. Способность спор к прорастанию устанавливается макро- и микроскопически. Испытано 38 препаратов. Наилучшим оказались формалин (I), паноген (II), пентахлорнитробензол, тетрахлор-*п*-бензохинон, брассизан, дихлорнафтохинон, хлординитробензол, хинозол, агрозан ГН (III), цыма 3, мерфен, фенилмеркурхлорид, церезан (IV), абавит. Установлено различие между фунгицидным и фунгистатич. действием. Наилучшим фунгицидным действием обладают I, II, фузариол-ней, У-564, IV для мокрого протравливания, III; тритизан действует только фунгистатически. Разработаны также методы установления прилипаемости II и определения содержания действующего начала. И. Мильштейн

12438. Твердая головня пшеницы.— (Bunt or stinking smut of wheat.—), Plant. Disease Leaflet. N. S. Wales Dept Agric., 1953, № 28, 1—5 (англ.)

Описан цикл развития возбудителя болезни и указаны меры борьбы с ним (наиболее эффективно протравливание семян углекислой Cu, хлорокисью Cu и ртутными фунгицидами). Е. Гранин

12439. Токсичность гранозанового протравливания хлопковых семян. Кельберт Д. Л., Сосновский С. И., Любецкий Х. З., Сб. науч.-исслед. работ. Ташкентск. текстильн. ин-та, 1955, вып. 2, 31—39

Изучены условия труда рабочих при протравливании посевных хлопковых семян гранозаном на трех хлопкоочистительных з-дах Узбекистана. Приведены рекомендации по оздоровлению условий труда. А. Грапов

12440. Составы для противогнилостной пропитки бумаги. Да-Коста, Уотсон, Хайндсон (Preservatives for rot-proofing paper. Da Costa E. W. B., Watson A. J., Hindson W. R.), Austral. J. Appl. Sci., 1956, **7**, № 1, 113—118 (англ.)

Изучено противогнилостное действие обработки бумаги следующими составами: 0,025—0,8%-ные водн. р-ры фенилмеркурацетата (I), 1%-ный р-р пентахлорфенолята Na (II), 1%-ный р-р II + 4%-ный р-р бромистого цетилпиридиния (III), пентахлорфенолят Cu (IV). 1%-ный р-р пентахлорфенола (V) + 4%-ный р-р III, 4%-ный р-р V (в скипидаре (VI)), 4%-ный р-р нафтената Cu (VII) (9% Cu) в VI, р-р смеси 1,6% VII + 40% креозота (VIII) в VI, 40%-ный р-р VIII в VI, 4%-ный р-р хлорированного нафталина («галовакс») в VI, 1% салициланилида + 4% III, 2%-ный р-р пиридилмеркурстеарата в VI, 2%-ный р-р фенилмеркурнафтената в VI, 8%-ный р-р арилсульфоната Zn в VI, 2%-ный водн. р-р диметилдитиокарбамата Zn (IX) («цитокс»), 1%-ный водн. р-р 8-оксихинолята Cu (X), 9%-ный р-р нафтената Hg (XI) (38% Hg) в VI, 2,1%-ный р-р фенилсалицилата Cu в толуоле. Обработанные составами образцы помещают на 14 дней в компост при 30° и 95—100% относительной влажности или же образцы бумаги заражают суспензией смеси спор грибков: *Aspergillus niger* van Tieg. (SN 111), *A. repens* (Corda) de Bary (SN 81), *A. flavus* Link (SN 3), *Penicillium luteum* Zukal (SN 41), *P. notatum* Westling (SN 40), *Memnoniella echinata* (Riv.) Galloway (SN 2) и *Rhizopus stolonifer* (Ehrenb. ex Fr.) Link (SN 32). Полное предохранение бумаги от гнили без потери прочности на разрыв достигнуто пропитыванием бумаги I, IV (последовательная обработка 1%-ным р-ром II и 5%-ным р-ром $CuSO_4$) и XI. Безрезультатной оказалась обработка бумаги VII, VIII, IX, X. Некоторые составы оказались активными при введении их в бумагу в процессе произ-ва. Ю. Баскаков

12441. Гербициды, апробированные государственным испытанием.—(Specialpraeparater anerkendte af Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur til bekaempelse

af ukrudt. Gyldig for aret 1956)., Tidsskr. planteavl., 1956, **59**, № 5, 844—851 (дат.)

Опубликован список гербицидов, выпущенных датскими фирмами и прошедших государственную апробацию в Дании, их анализ, назначение и дозировка. К. Герцфельд

12442. **Краткая история химической борьбы с сорняками в Пуэрто-Рико. Я н г** (A short history of chemical weed control in Puerto Rico. What is a weed? Y o u n g P. D.), Sugar J., 1956, **18**, № 12, 54—56 (англ.)

Дан краткий историч. обзор методов борьбы с сорняками, включая применение гербицидов селективного и сплошного действия. Указано на применение 2,4-Д, трихлорацетата-Na, пентахлорфенола (**I**) и N-*n*-хлорфенил-N′,N′-диметил-мочевины. Отмечено, что **I** весьма трудно удержать в эмульсии, но на основе р-ра в ароматич. р-рителях изготовляется контактный гербицид «6, СА-4», который легко эмульгируется, дешев и не опасен в применении. Выпускают препарат на основе смеси 2,4-Д и ПХФ — «6, СА-2, 4-Д». Гербициды применяют для защиты от сорняков сахарного тростника, кофе, табака. М. Галашина

12443. **Химическая борьба с сорняками. В о р о б ь е в Ф. К.,** Земледелие, 1956, № 7, 30—37

Сообщение о работах Лаборатории хим. защиты растений ТСХА по разработке способов применения гербицидов. К. Бокарев

12444. **Химическая борьба с сорняками в США. С о к о л о в Н. С.,** Земледелие, 1956, № 7, 96—101

12445. **Синтез и гербицидное действие аммонийных и замещенных аммонийных солей арилдитиокарбаминовых кислот. С а б о, Г ё р ё г, Х′а м р а н** (Arilditiokarbaminsavas ammonium-és szubsztituált ammoniumsók elöállítása és herbicid hatása. S z a b ó K á r o l y, G ö r ö g L á s z l ó n é, H a m r á n J ó z s e f n é), Növénytermelés, 1956, **5**, № 2, 185—192 (венг.; рез. русс., англ.)

Соли общей ф-лы *n*-$XC_6H_4NHC(S)SY$ получены взаимодействием анилина или *n*-хлоранилина с CS_2 и NH_4OH или аминами. Приведены константы полученных в-в (X, Y, т. пл.); H, NH_4, 107 ° (**I**); H, $NH_2(CH_3)_2$, 105—110°; H, $NH(CH_3)_3$, 145—150°; H, $NH_2(C_2H_5)_2$, 145—150° (**II**); H, $NH_3C_3H_7$-*изо*, 115—120°; H, $NH_3C_6H_{11}$, 205—210°; Cl, NH_4, 150—165° (**III**); Cl, $NH_2(CH_3)_2$, 140—145°; Cl, $NH(CH_3)_3$, 173—175°; Cl, $NH_2(C_2H_5)_2$, 140—143°; Cl, NHC_3H_7-*изо*, 130—145°; Cl, $NH_3C_6H_{11}$, 170—175° (**IV**); $[C_6H_5NHC(S)SNH_3CH_2—]_2$, т. пл. 100—105°; [*n*-$ClC_6H_5NHC(S)SNH_3CH_2—]_2$, т. пл. 180°. Гербицидное действие изучалось на пшенице и рапсе путем протравливания семян р-ром, содержащим 50 *мг/л* действующего начала, и путем опрыскивания одинаково развитых растений 1%-ным р-ром. Избирательность действия характеризуется индексом опрыскивания (ИО), равным % гибели пшеницы: % гибели рапса. Лучшие результаты показали **I**, **II**, **III** и **IV**. Их ИО соответственно равны 0 : 95; 2 : 90; 0 : 96 и 15 : 96. ИО для 2,4-Д равен 30 : 100. А. Грапов

12446. **Действие** α**-нафтилуксусной к-ты на рост риса (предварительное сообщение). К а с и б у т и, Ф у д з и в а р а** (水稲の生育に對する植物生長素 α-ナフタリン醋酸の効果につい．矛報． 樫淵晴三郎，藤原東郎），岩手大學農學部報告，Иватэ дайгаку ногакубу хококу, J. Fac. Agric. Iwate Univ., 1956, **2**, № 4, 423—428 (япон.; рез. англ.)

Корни рассады риса замачивали в 0,01, 0,005, 0,0025 и 0,00125%-ных р-рах α-нафтилуксусной к-ты в течение 24 час. После пересадки рассады в грунт вначале наблюдали угнетение растений, впоследствии исчезавшее. У обработанных растений в конце вегетационного периода в сравнении с контролем увеличились длина отдельных листовых пластин, длина соломины (за счет верхних междоузлий), кол-во узлов на стебле, уменьшилось кол-во бесколосковых стеблей, выбрасывание метелок задержалось на 1—3 дня. Ввиду прохладной погоды было много незрелых зерен. Е. Гранин

12447. **Вклад в определение действия и эффективности гербицида 2,4-Д. П а л ф и, Б э р б а т, П у я** (Contribuţii la cunoaşterea acţiunii şi eficacităţii ierbicidului 2,4-D. P a l f y F r., B ă r b a t I., P u i a I.), Probl. agric., 1956, **8**, № 5, 60—66 (рум.; рез. русс., франц.)

Доза 2,4-Д в 1 *кг/га*, являясь гербицидной для двусемядольных сорняков и стимулирующей зерновые культуры, повышает их урожайность. К. Бокарев

12448. **Химические средства борьбы с прорастанием белого картофеля. П е р л а с к а** (Chemical control of sprouting in white potatoes. P e r l a s c a G e r a r d o), Amer. Potato J., 1956, **33**, № 4, 113-133 (англ.)

Обзор. Библ. 85 назв. М. Галашина

12449. **Влияние опрыскивания разбавленными растворами 2,4-Д на выращивание сахарного тростника. Л а л** (Effect of spraying dilute solutions of 2,4-D on growing cane. L a l G i r d h a r i), Indian Sugar, 1956, **6**, № 1, 77—78 (англ.)

Опрыскивание сахарного тростника разб. р-рами (0,05%) 2,4-Д не улучшает качества сока. К. Бокарев

12450 Д. **Инсектициды для предохранения семян важнейших злаковых Канзаса. С р и в а с т а в а** (Insecticides as seed protectants of the important cereals of Kansas. S r i v a s t a v a B r i j K u m a r. Doct. diss. Kansas State College, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 8, 1288 (англ.)

Для защиты семян сорго от кафских муравьев *Solenopsis molesta* Say, кукурузы от проволочников *Melanotus cribulosus* и пшеницы от ложнопроволочников *Eleodes saturalis* испытаны шесть химикатов (в скобках расход препаратов в *кг*/100 *кг* семян): 75%-ный смачивающийся порошок (СП) альдрина (**I**) (0,156, 0,281 и 0,344); паноген РА-2, р-р (**II**), содержащий 28,8% **I** и 0,4% метилмеркурдициандиамида (**III**) (0.375, 0,439 и 0,502 *л*); 25%-ный СП линдана (**IV**) 0,375, 0,502 и 0,625 для крупных семян и 0,188, 0,251 и 0,312 для мелких); паноген PL-1, р-р (**V**), содержащий 36,8% **IV** и 0,9 **III** (0,125, 0,175 и 0,22 *л*); Seed Guard, препарат (**VI**), содержащий 16,5% СП **IV**, фунгицид и метилцеллюлозный прилипатель (0,167 *кг*); 50%-ный СП гептахлора (**VII**) (0,25, 0,313 и 0,375 *кг*). Все препараты, кроме **VI** (особенно в высших дозах), вызывали ослабление или задержку прорастания обработанных семян; менее чувствительны к угнетению семена разрывной и сахарной кукурузы; в меньшей мере проявляли фитотоксичность **I** и **II**, а в большей — **IV** и **V**. **VI** в основном стимулировал прорастание. Все препараты были эффективны против *S. molesta*; токсичность к *M. cribulosus* в лаборатории имела следующий порядок: **I** > **VII** > **II** > > **IV** > **V** > **VI**; **I**, **VII** и **IV** вызывали соответственно 80, 60 и 58%-ную смертность *E. suturalis*, при этом повреждение зерна было одинаково для всех препаратов. Е. Гранин

12451 Д. **Экологическое изучение насекомых, повреждающих початки сахарной кукурузы, в отношении сроков химической борьбы. Г а р р и с о н** (Ecological studies of insects attacking the sweet corn ear in relation to timing chemical control. H a r r i s o n F l o y d P e r r y. Doct. diss. Univ. Maryland, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 1963—1964 (англ.)

Изучена экология *Heliothis armigera* (Hbn.), *Carpophilus lugrubris* Murr., *Pyrausta nubilalis* (Hbn.), *Laphygma frugiperda* (A., S.) для определения наиболее эффективных сроков применения эмульсии ДДТ. Е. Гранин

12452 Д. **Биологический анализ инсектицидов в переработанных овощах. Д ж е р н о н** (Biological assay

of insecticides in processed vegetables. Gernon Gerald Deland, Jr. Doct. diss. Ohio State Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2157 (англ.)

Описана методика биоопределения дильдрина и эндрина, прямая контактная токсичность которых достаточна для использования в качестве биоиндикатора плодовой мушки *Drosophila melanogaster*. Е. Гранин

12453 Д. Механизм действия фунгицидного оксината меди. Барнс (Mechanism of action of the fungicide copper oxinate. Barnes David Edward. Doct. diss. Univ. Florida, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2008 (англ.)

Изучено поглощение, распределение и растворимость C^{14}-8-оксихинолина (I) и его Cu-комплексов в мицелии и спорах *A. niger*. I получен из 1,3-C^{14}-глицерина (I с C^{14} в положениях 2,4) или из 1-C^{14}-анилина (I-9-C^{14}, активность меньше, чем предыдущего). Е. Гранин

12454 П. Способ получения эфира фосфорной кислоты (Verfahren zur Herstellung eines Phosphorsäureesters) [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 300754, 16.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3470 (нем.)]

(1-фенил-3-этил-1,2,4-триазолил-5)-диэтилтиофосфат, применяющийся в качестве пестицида, получают действием $SP(OC_2H_5)_2Cl$ на 1-фенил-3-этил-1,2,4-триазолон-5. Слабоокрашенная жидкость перегоняется с разложением. Я. Кантор

12455 П. Метод получения циклопентенолоновых эфиров хризантемовой к-ты и составы на их основе. Кол (Process of producing chrysanthemic acid esters of cyclopentenyl ketonic alcohols and products. Cole Robert M.) [Chemical Elaborations, Inc.]. Пат. США 2717262, 6.09.55

Для получения инсектицида ацетонилацетон хлорируют, хлорацетонилацетон вводят в р-цию с монокарбоновой хризантемовой к-той или ее солью в безводн. среде, полученный эфир обрабатывают в присутствии щел. катализатора алкен- или алкадиенгалоидидом или альдегидом. К. Швецова-Шиловская

12456 П. Диспергирование инсектицидов, фунгицидов, гербицидов и т. п. Бейтман, Флетчер (Dispersion or dissemination of insecticides, fungicides, weed-killers and the like. Bateman Edgar W., Fletcher Walter) [Wessex Aircraft Engineering Co. Ltd]. Канад. пат. 519821, 20.12.55

Для испарения пестицидов сжигают в патроне (дан чертеж) смесь, состоящую из пестицида и 30—35% от веса состава смеси углеводов (лактоза, сахароза, глюкоза, маннитол, сорбитол и т. п.) с хлоратами или перхлоратами, причем последних должно быть столько, чтобы не происходило полного сгорания органич. в-в. 1 *г* состава дает при сгорании 280—320 *кал*. К. Швецова-Шиловская

12457 П. Инсектицидная бумага. Мейфилд (Insecticidal paper. Mayfield Paul) [Hercules Powder Co.]. Канад. пат. 51820, 15.11.55

Инсектицидную бумагу получают пропиткой фиброво материала полихлортерпенами, содержащими 40—75% Cl, напр. полихлоркамфеном. Е. Гранин

12458 П. Инсектицидный состав и способ его приготовления. Парр (Insecticide composition and method of preparation. Parr Thaddeus) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Канад. пат. 518570, 15.11.55

Инсектицидный состав содержит (в ч.): ГХЦГ 10—40 (напр., 30), органич. р-рителя 57—87 (напр., 67), эмульгатора 3 и поливинилового спирта (ПС) 0,02, имеющего коэфф. омыления 80—245 и вязкость в 4%-ном водн. р-ре при 20° 10—60 *спуаз* (напр., 20—25). Концентрат для эмульсии содержит (в ч.): ДДТ 25—35, ксилола 25—40, ди- и триметилнафталина 20—40, димера алкилированного арил полиэфира 1—2 и ПС 0,01—0,04. Е. Гранин

12459 П. Почвенные инсектициды. Хатчинсон (Soil insecticides. Hutchinson E. W.) [Vitax, Ltd]. Англ. пат. 729304, 4.05.55

Почвенный инсектицид представляет собой твердую смесь, содержащую органич. удобрение (древесная мука, отруби, желатина, костяная мука и высушенная кровь), инсектицид (ГХЦГ, ДДТ, ротенон, токсафен и хлордан) и приманку из масла цитварного семени, горчичного масла, аллилтиокарбимида или комбинацию нескольких из этих приманок. Другие ингредиенты, входящие в состав (бентонит, суперфосфат, сульфат аммония, торф, трагакантовая камедь), который может быть в виде суспензии, пасты или геля. Пасту и гель можно хранить в жестяной таре; коррозия предотвращается добавлением малых кол-в щелочи до pH выше 7. М. Галашина

12460 П. Вещества для отпугивания насекомых. Утцингер (Insektenabwehrmittel. Utzinger Gustav Eduard). Австр. пат. 180763, 25.02.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6373 (нем.)]

Для отпугивания насекомых применяют диэтиламиды α-(2-хлорбензил)- и α-(4-хлорбензил)-ацетоуксусные к-ты и 4,6,6-триметилциклогексен-3-он-2-карбоновой к-ты. А. Грапов

12461 П. Гермицидные составы (Germicidal compositions) [Monsanto Chemicals Ltd]. Австрал. пат. 166298, 5.01.56

Гермицидные концентраты, предназначенные для разбавления, представляют собой водн. р-р (кислая среда), содержащий >1 вес. % одного или более гермицидных фенолов в присутствии анионных и неионных диспергирующих агентов. К. Швецова-Шиловская

12462 П. Гермицидные составы и метод обработки ими тканей. Кемпбелл, Осмонд, Хатчинсон (Germicidal composition and method of treating fabrics therewith. Campbell Joseph L., Osmond Aubrey H., Hutchinson Gordon C.). Пат. США 2709665, 31.05.55

Ткань погружают в воду, в которую добавлен состав, содержащий 50—80% минер. масла, 1—25% эмульгатора для масла, 1—5% смачивающего агента, 2—6% катионного гермицида и 1—20% воды, содержащей 1—16% кислого фторида аммония, и перемешивают до образования прозрачной воды, что указывает на полное осаждение состава на изделие. К. Швецова-Шиловская

12463 П. Полосы для распределения измеримого количества гермицида и метод их приготовления. Лернер (Measuring dispensing sheet for germicides and process of forming same. Lerner Louis L.) [Phil Kalech, Jack I. Le Vant, and Nat Kalech]. Пат. США 2702780, 22.02.55

Р-ры гермицидов заданных конц-ий для дезинфекции оборудования пищевых объектов получаются при погружении в воду полос однородного материала (волокна, соединенные регенерированной целлюлозой), предварительно пропитанных р-рами солей четвертичных аммониевых оснований. С. Иванова

12464 П. Гербицидные составы. Барон, Тинкнелль (Unkrautvernichtungsmittel. Baron Marjorie Mary., Tincknell Raymond Charles) [Monsanto Chemicals Ltd]. Пат. ФРГ 940383, 15.03.56

Гербицидные составы содержат один или несколько алифатич. или циклоалифатич. аминов и одну или несколько хлорарилоксиалкилкарбоновых к-т (ХАК), причем последние берутся не менее, чем в 5%-ном избытке, по отношению к кол-ву аминов. В качестве ХАК можно брать 2,4-дихлорфенокси-(I), 4-хлорфенокси-, 2-метил-4-хлорфенокси-, 2,4,5-трихлорфенокси-, 2,4-ди-

хлор-5-метилфеноксиуксусную к-ту; в качестве амина моно-, ди-(II) или триметиламин, моно-, ди- (III) или триэтиламин, моно-, ди- или триэтаноламин (IV), этилендиамин или циклогексиламин. Смешивают 50 *г* I и 14,7 *мл* воды, нагревают и добавляют 35,3 *г* 27,5%-ного водн. р-ра II. Аналогично получают препарат из 50 *г* I, 34,3 *мл* воды и 15,7 *г* III. Нагревают смесь 6 *г* 25%-ного водн. р-ра II, 6 *г* IV, 22 *г* I и 25 *г* воды до 70—80°. Аналогично получают составы с другими ХАК и аминами. Все составы представляют собой гомог. р-ры, которые сохраняют свою стабильность при многодневном стоянии при 0° и могут быть разбавлены водой. И. Мильштейн

12465 П. Гербицидные составы и их применение. Баумгартнер (Herbicidal compositions and application thereof. Baumgartner Luther LeRoy) [B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 519709, 20.12.55

Гербицидные составы содержат 0,01—15 вес.% изопропил-или аллилксантогената Na (в качестве действующего начала), 0,01—1 вес.% диспергатора или эмульгатора и остальное воду или порошкообразный инертный наполнитель. К. Швецова-Шиловская

12466 П. Средство, стимулирующее прорастание семян, и метод его применения. Маландрино (Stimulationsmittel zur Förderung des Keimens von Samen und Verfahren zur Anwendung des Mittels. Malandrino Enrico). Австр. пат. 180764, 10.01.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6373 (нем.)]

Семена обрабатывают р-ром, содержащим таннин, танназу, галловую или дигалловую к-ты в смеси с удобрениями и соли с олигодинамич. эффектом. А. Грапов

12467 П. Регуляторы роста растений и фитоциды. Смит, Гофман (Plant growth regulants and phytocides. Smith Allen E., Hoffman Otto L.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 519684, 20.12.55

Состав, содержащий N-арилфталаминовую к-ту, ее соли, эфиры или имиды и поверхностноактивное в-во в конц-иях $1 \cdot 10^{-5}$— 0,1% обладает свойствами регулятора роста, а в конц-иях >0,1% (водн. р-р) фитоцидными свойствами напр. 0,15%-ный водн. р-р смеси N-(α-нафтил)-фталимида. Е. Гранин

См. также: Родентициды 4044Бх, 4458Бх. Инсектициды: анализ 12206; предохранение пищи 13993; токсикология 4312Бх. Бактерициды и фунгициды: новые в-ва 4475Бх; амебоциды 11741; краски 13589, 13615; предохранение древесины 13642—13644; пищи 13837, 13874, 13978, 13986, 14004, 14007, 14008, 14013, 14027; воды 12727, 12731. Регуляторы роста: анализ 12186; действие 3866Бх, 3919Бх; механизм действия 11712; 3836Бх, 3917Бх; токсикология 4506Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

12468. Исследование сопротивления различных катодов элемента Лекланше. Гликсман, Морхаус (Resistivity studies of various Leclanché cathode materials. Glicksman Richard, Morehouse C. K.), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 3, 149—153 (англ.)

Исследовано сопротивление *R* 4 сортов MnO_2, применяемых для изготовления катодов гальванич. элементов, при разных давлениях и при разной кажущейся плотности. Установлено, что при увеличении давления до $7{,}03 \cdot 10^6$ *г/см*² или плотности до 3,0—3,4 *г/см*³ *R* разных образцов, которые при небольших давлениях отличаются друг от друга, стремятся к одинаковой во всех случаях величине 37—77 *ом·см*. Можно считать, что в этих условиях контактное *R* между частицами MnO_2 практически ликвидировано. Разница *R* разных сортов MnO_2 не отражается на характеристиках гальванич. элемента, так как при смешении с обладающей низким *R* ацетиленовой сажей эта последняя определяет *R* системы. Отмеченное на практике влияние разных сортов MnO_2 на характеристики гальванич. элементов следует приписать разности в размерах частиц и структуре. В. Левинсон

12469. Гидрометаллургия итальянских цинковых руд. Камби (I trattamenti elettrolitici delle calamine italiane. Cambi Livia), Ind. mineraria, 1954, 5, № 3, 121—127 (итал.)

12470. Извлечение алмазов из изношенных буровых коронок электролитическим путем. Бенфилд, Строн (Electrolytic recovery of diamonds from used drill crowns. Benfield D. A., Strachan K. G. A.), Industr. Diamond Rev., 1955, 15, № 178, 165—168 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 1425.

12471. Очистка с помощью ультразвука с применением магнитострикционного генератора. Гольмик, Тессер (Reinigung mit Ultraschall unter Verwendung magnetostriktiver Schwinger. Gollmick H. J., Tesser K.), Metalloberfläche, 1956, 10, № 8, 233—237 (нем.)

Для установок очистки изделий с помощью ультразвука показаны преимущества магнитострикционного генератора (МГ) в качестве источника ультразвуковых колебаний, конструктивно простого и надежного в эксплуатации, нечувствительного к изменениям т-ры, работающего при более низких частотах, устойчивого против воздействия органич. р-рителей. Такие генераторы могут помещаться непосредственно в ванну очистки. К числу экономич. и технологич. преимуществ МГ относится возможность возбуждения одновременно нескольких осцилляторов от одного ВЧ-генератора. Напряжение тока возбуждения ~100 *в*, для частоты 22 *кгц* требуется интенсивность ~5 *вт/см*². Указывается на нецелесообразность принятого в практике применения высоких частот (до 500 *кгц*) для очистки мелких деталей и низких частот (до 30 *кгц*) только для очистки более крупных деталей. В общем случае даже для крупных деталей в области низких частот амплитуда колебаний значительно больше и приводит к более сильной кавитации. Исследование влияния частоты ультразвука при удалении мельчайших частиц полировочной пасты для очковых стекол с металлич. пластинок показало, что при частоте 500 *кгц* даже при двойной и трехкратной интенсивности звука (~6 и 9 *вт/см*²) не наблюдалось бурных выбросов жидкости из ванны, как это имеет место при частоте 22 *кгц*. Для достижения одинаковых результатов очистки пластинок, загрязненных полировочной пастой, в трихлорэтилене потребовалась двойная интенсивность звука (6 *вт/см*²) и в 2—3 раза увеличенное время воздействия при т-ре 39° и 500 *кгц*, чем в случае очистки в той же ванне при т-ре 32° и 22 *кгц*. В настоящее время, кроме применения органич. р-рителей в ваннах очистки, широко применяются щел. жидкости, особенно в тех случаях, когда на детали сразу же после очистки наносятся покрытия. Это дает дополнительные экономич. преимущества, так как отпадает необходимость в отсасывающих, фильтрующих и дистилляционных устройствах, а сами жидкости очень дешевы. Установки для очистки и обезжиривания с применением МГ как с ручным, так и с автоматич. обслуживанием, дали хорошие результаты в длительной эксплуатации, некоторые из них окупили себя в несколько месяцев. Я. Лапин

12472. **Промышленная очистка ультразвуком.** Бюве (Nettoyage industriel par ultrasons. Buvet M. R), Metaux (Corros.-inds.), 1955, 30, № 361, 363—364 (франц.)

12473. **Химическое полирование латуни и нейзильбера. IV. К электрохимии процесса полирования. Шмид, Шпен** (Über das chemische Glänzen von Messing und Neusilber. IV. Zur Elektrochemie des Glänzungsvorganges. Schmid Gerhard, Spähn Heinz), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 4, 365—371 (нем.)

Для объяснения хим. и электрохим. процессов при хим. глянцевании латуни в смесях HNO_3-H_3PO_4-H_2O образцы латуни поляризовались катодно и анодно в полировочной ванне. Сняты катодные и анодные поляризационные кривые потенциал — плотность тока в смесях, состав которых отвечал как области качеств. полировки, так и области неравномерного травления. На катодных поляризационных кривых имелись горизонтальные участки во всех смесях, в которых наблюдается качеств. полировка. Полученные кривые могут быть объяснены на основе акцепторной теории Эдвардса, которая была им выдвинута ранее для объяснения электрополировки. Эта теория может быть распространена и на процесс хим. полирования. В качестве акцептора, связывающего перешедшие в р-р ионы Cu и Zn, в данном случае является HNO_2, которая образуется из выделяющегося в процессе растворения металла NO и HNO_3, содержащейся в ванне. Согласно представлениям Абеля, HNO_2 образуется автокаталитически на некотором удалении от поверхности металла и затем диффундирует оттуда к поверхности в качестве акцептора. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 41961.

П. Щиголев

12474. **Исследование способов обработки поверхности металлов. Чупр** (Výzkumy v povrchové úpravě kovů. Čupr V.), Spisy Vyd. přírodoved., fakult. Masarykovy univ., 1955, № 3, 141—183 (чеш.; рез. русс., франц.)

Сборник работ кафедры теоретич. и физ. химии ун-та им. Масарика в г. Брно, выполненных в 1948—1953 гг. На ряде изученных покрытий (сплавами Cu-Ni из цианистых и сернокислых ванн, сплавами Cu-Sn и Cu-Zn) показано, что электролиз переменным током ведет при соответствующих условиях к улучшению качества покрытий. Показано также, что при катодном выделении Cu с применением переменного тока Cu-катод при низких плотностях тока в р-ре $CuSO_4$ ведет себя как инертный электрод. Приведена рецептура ванн для осаждения W и его сплавов. Описан генератор ультразвуковых волн, применение которых в электролизе позволяет получить более тонкие Ni-покрытия. Рассматривая вопросы образования и проницаемости фосфатных пленок на металлах, автор рекомендует метод титрования для оценки качества ванн. Далее описан метод определения активного и пассивного состояния металлов, рассмотрен вопрос влияния замедлителей коррозии на работу местных элементов, а также приведены данные об анодных пленках на Bi, о металлич. покрытиях пластмасс и о коррозии новодура (поливинилхлорида).

В. Левинсон

12475. **Определение катодного выхода по току. Циц** (Die Bestimmung der kathodischen Stromausbeute. Zietz A.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 8, 350—351 (нем.)

12476. **Меднение металлических изделий. Джаннаттазио** (Note sui bagni di ramatura. Giannattasio Emma), Elettrificazione, 1954, 5, № 8, 6—8 (итал.)

Описана цианистая ванна меднения. М. Мельникова

12477. **Характеристика блескообразователей, применяемых при никелировании. Рози** (Gli splendogeni per nichelatura lucida e le loro caratteristiche. Rosi Dino), Galvanotecnica, 1954, 5, № 9, 201—206 (итал.)

12478. **Обработка поверхности и отделка легких металлов. Часть 10, 11. Уэрник, Пиннер** (Surface treatment and finishing of light metals: Part 10, 11. Wernick S., Pinner R.), Sheet Metal Inds, 1955, 32, № 335, 189—195, 197; № 336, 273—283; № 337, 345—356, 372 (англ.)

Обзор по вопросу твердого хромирования и никелирования Al. Библ. 25 назв.

Обзор по вопросу нанесения гальванопокрытий на Al. Рассматривается меднение в цианистых и пирофосфатных электролитах, кадмирование и серебрение Al. Au и Pd осаждают поверх подслоя Cu и Ni, нанесенных на Zn. Приводятся составы и режимы работы электролитов для контактного лужения и серебрения Al и никелирования без тока. Описаны методы испытания покрытий. Библ. 57 назв.

Обзор по способам твердого анодирования Al и Al-сплавов. Библ. 17 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 33080. Е. Зарецкий

12479. **Покрытие погружением. Холл** (Immersion plating. Hall Nathaniel), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956. 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 410—413 (англ.)

Приведены составы р-ров для нанесения покрытий из As, Cd, Co, Cu, Au, Pb, Ni, Ag, Sn способом погружения на различные подкладки (Al, Cu, Zn, сталь).

З. Соловьева

12480. **Гальванопластика. Часть II. Рубинстейн** (Some tips on electroforming. Part II. Rubinstein Marv), Metal Finish., 1956, 54, № 3, 56—59 (англ.)

Перечислены материалы для четырех типов форм (Ф), применяемых в гальванопластике: постоянные (сталь, Cu, латунь, стекло, резина, пластмасса, дерево и др.), выплавляемые (воск, пластмасса, низкоплавкие металлы и др.), растворимые (Zn и его сплавы, Al и его сплавы, растворимые пластмассы и др.) и прочие (кожа, листья, дерево, бумага и т. д.). Приведены методы изготовления Ф и области применения каждого типа Ф. Описаны способы нанесения разделительных и проводящих слоев и способы подготовки Ф к металлизации. Из механич., хим. и плавких разделительных слоев лучшими считаются хим. (хроматы, окислы, сульфиды и йодиды). Указаны типы подвесок и экранов для обеспечения равномерности осаждения металла и способы отделения наращенных изделий от Ф. Часть I см. РЖХим, 1956, 69074. В. Жогина

12481. **Алюмин — первая стадия производства алюминия. Рис** (L'alumine, premier stade de la production de l'aluminium. Reese K. M.), Chimie et industrie, 1956, 75, № 4, 765—774 (франц.)

12482. **Электролитический метод прямого получения сплава магний-литий из хлористого лития. Смолинский, Ханнам, Лич** (An electrolytic method for the direct production of magnesium lithium alloys from lithium chloride. Smolinski J., Hannam J. C., Leach A. L.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 4, 187—196 (англ.)

Изучен электролитич. способ получения сплава Mg-Li электролизом расплавленного LiCl на Mg-катоде. Показано, что из расплава состава (в %): LiCl 50 + + KCl 50 или LiCl 75 + $BaCl_2$ 25 при 560—630° Li осаждается на катоде с выходом по току 80—96,5%. Сплавы с низким содержанием Li (12%) меньше загрязнены Na, чем более конц. При тщательном выборе материала ванны загрязнение электролита можно уменьшить до 0,1% Na, при этом сплав Mg — 12% Li содержит ~0,005% Na. Такие сплавы сохраняют пластичность после термич. обработки при 200°. Расплав с BaCl

вместо KCl отличается большей плотностью, чем Mg. Сплав Mg-Li несколько загрязнен Ba, но это не вызывает хрупкости. З. Соловьева

12483 К. **Введение в современную гальванотехнику. Часть II. Гальванические аппараты, гальванические ванны. Де-Брёйн** (Inleiding tot de moderne galvanotechniek. Deel II. Galvanische apparaten, galvanische baden. De Bruijn W., Deventer-Antwerpen-Djakarta, AE. E. Kluwer, 1955, VII, 83 blz., ill., 56 B. fr. (флам.)

12484 Д. **Некоторые пути интенсификации процесса никелирования. Сайфуллин Р. С.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Казанск. хим.-технол. ин-т, Казань, 1956

12485 Д. **Структура и свойства графитовых электродов. Ксенжек О. С.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Днепропетр. хим.-технол. ин-т, Днепропетровск, 1956

12486 П. **Способ и устройство для производства щелочи. Паолони, Пеннетти** (Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Alkalihydroxyd. Paoloni Carlo, Pennetti Pietro) [Rumianca S. p. A.]. Пат. ФРГ 940117, 8.03.56

Амальгама (А) из ртутнокатодного электролизера поступает в вертикальный реактор с прямоточной подачей воды (для частичного разложения А). Принцип прямоточной работы позволяет получать свободный от загрязнений 73—78%-ный р-р щелочи. Пройдя трубы теплообменника, присоединенного к нижней части реактора, почти полностью разложившаяся А поступает в заполненный графитовыми блоками горизонтальный реактор с противоточной подачей воды. Получающийся во втором реакторе 35—40%-ный р-р может возвращаться в вертикальный аппарат. Вертикальный реактор состоит из ряда последовательных заполненных графитом секций, отделенных друг от друга металлич. сеткой, направляющей поток А по всему сечению. Секции сообщаются через отверстия, окруженные выступами и прикрытые перфорированными крышками — этим достигается наличие слоя А в каждой секции и облегчается отделение р-ра и паров. Через канал, выполненный в центральной части каждой секции, проходит восходящая питающая труба, заканчивающаяся насадкой для распределения А, нижняя ее часть связана с внутренним пространством теплообменника. Из камеры, расположенной под нижней секцией, отбирается р-р NaOH, ртуть стекает в теплообменник. Тепло газов, которые частично удаляются и через перфорированные стенки канала, используется для подогрева воды на тарелках в верхней части теплообменника. Л. Херсонская

12487 П. **Разлагатель амальгамы. Де-Нора** (Alkali metal amalgam decomposer. De Nora Vittorio) [Oronzio De Nora Impianti Elettrochimici]. Пат. США 2700650, 25.01.55

Аппарат для разложения амальгам щел. металлов состоит из корпуса, в верхнюю часть которого вводится амальгама, большого числа дырчатых полок из неамальгамирующегося катодного материала, расположенных друг над другом. Пространство между полками заполнено неамальгамирующимся катодным материалом. Полки имеют небольшой уклон. Отверстия в нижней части полок имеют погруженную раззенковку, отверстия в верхней части полок имеют кольцевые выступы над поверхностью полки. Отвод Hg из разлагателя и подача воды происходит снизу, а вывод каустика — сверху. Г. Волков

12488 П. **Электрохимический способ получения производных фторангидридов фторкарбоновых кислот** (Electrochemical process of making fluorocarbon acid fluoride derivatives) [Minnesota Mining & Manufacturing Co.]. Англ. пат. 735730, 24.08.55

Фторангидриды фторкарбоновых к-т, получающиеся при электролизе галоидангидридов карбоновых к-т в безводн HF, подвергаются гидролизу с целью получения соответствующих фторкарбоновых к-т либо обрабатываются NH_3 или спиртом для превращения их соответственно в амиды или эфиры. Электрофторированием с последующим гидролизом получены фторкарбоновые к-ты из следующих исходных галоидангидридов: хлорангидридов капроновой и каприловой к-т, хлор- или фторангидрида адипиновой к-ты, а также из фторангидридов уксусной, масляной, изомасляной, янтарной, себациновой, кротоновой и фталевой к-т. В последних двух случаях получены соответственно перфтормасляная к-та и смесь перфторциклогександи- и монокарбоновой к-т. С. Кругликов

12489 П. **Приспособление для очистки ржавой и грязной проволоки. Кайзер** (Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von verzunderten und verschmutzten Drähten. Kaiser Rudolf) [Langbein-Pfanhauser Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 928081 23.05.55

Патентуется способ очистки заржавленной и загрязненной проволоки путем ее электролитич. обработки в кислых или щел. электролитах с последующей очисткой, отличающийся тем, что проволока протягивается через ряд плоских ящиков, быстро двигающихся назад и вперед, в которых находится зернистое в-во (мелкоразмельченное стекло, кокс, пемза и т. д.). Я. Матлис

12490 П. **Травление анодов для электролитических конденсаторов. Нагата** (Etching of anodes of electrolytic condensers. Nagata Isanari). Япон. пат. 1568, 26.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 2, 753 (англ.)]

Аноды для электролитич. конденсаторов травятся 5%-ным р-ром HCl, содержащим 0,1% поверхностно-активного в-ва неионного характера, напр. эфир высших спиртов и полиэтиленгликоля и поверхностноактивное в-во ионного характера, напр. сульфат высшего спирта, в течение 5 мин., при $D = 150$ *а/см²*. Я. Лапин

12491 П. **Способ электролитического травления тантала. Рушетта, Дженни** (Verfahren zum elektrolytischen Ätzen von Tantal. Ruscetta Ralph Antonio, Jenny Alfred Leh) [General Electric Co.]. Пат. ФРГ 925330, 17.03.55; пат. ФРГ 931449, 8.08.55

Пат. 925330. Для увеличения поверхности при применении в конденсаторах Ta анодно травится в р-ре, содержащем по меньшей мере 6,5 вес. % CH_3OH, соль неорганич. к-ты, растворимую в CH_3OH, и следы воды. Т-ра 20—65°. Кол-во H_2O может колебаться от 0,3 до 5%, но обычно оно составляет 0,35—1,4%. В отсутствие следов воды в метанольном р-ре коэфф. увеличения поверхности Ta мал и резко изменяется при введении очень небольшого кол-ва воды (вода,%: 0,2; 0,5; 0,8; 1,1; 1,4; 1,7 и соответственно k: 1,1; 1,68; 3,3; 2,4; 1,8; 1,49). Кол-во H_2O меняется с толщиной Ta-фольги, которая подвергается травлению, а именно: увеличивается с увеличением толщины Ta. Действие H_2O зависит также от *D*. Удовлетворительные результаты получаются в интервале *D* от 5,4 до 53,8 *ма/см²*, оптимальная область 10,8—21,5 *ма/см²* при оптимальном содержании воды. Соль неорганич. к-ты в р-ре CH_3OH необходима для увеличения электропроводности р-ра. Хорошие результаты дает присутствие следующих фторидов: NH_4F, $NH_4F \cdot HF$, NaF, PbF_2, C_2F_2, CuF_2, BeF_2, поверхность Ta увеличивается > чем в 2 раза. Наилучшие результаты дают NH_4F и $NH_4F \cdot HF$ или их комбинации. Конц-ия солей не имеет крит. значения, она может меняться от наименьшей, достаточной для обеспечения прохождения тока, до насыщения.

Вместо фторидов можно применять LiCl, NH_4CNS, $NiCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CaCl_2$, NaJ, KCNS, KBr, причем поверхность Ta увеличивается по меньшей мере в 1,5 раза. Р-ры KOH, KH_2PO_4, Mg-ацетат и $CuSO_4$ в CH_3OH непригодны. Вместо CH_3OH в качестве р-рителя можно применять смесь его с другими смешивающимися органич. в-вами, в частности с этиленгликолем и глицерином. В р-ре, содержащем 58 вес.% CH_3OH, 39,8 вес.% этиленгликоля, 2,2 вес.% $NH_4F \cdot HF$ и ~4,2% H_2O, при 20—25° поверхность Ta увеличивается после травления в 6,65 раза.

Пат. 931449. Способ отличается тем, что электролит в качестве неорганич. соли содержит NH_4Br и кол-во H_2O в нем может изменяться в более широких пределах без ухудшения степени травления. Благоприятно действует присутствие $CaCl_2$. Оптимальный состав электролита (в вес. %): NH_4Br 3,5, $CaCl_2$ 3,5 и CH_3OH — остальное. Содержание H_2O 5,9—135 *мл/л* р-ра.

З. Соловьева

12492 П. Способ и устройство для электролитического травления металлических изделий. Деламбр, Гронье (Procédé et dispositif de décapage électrolytique des piéces métalliques. Delambre J., Gronier G. L.). Франц. пат. 1060854, 7.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 31, 7310 (нем.)]

Изделие, служащее анодом, обрабатывается катодно включенным ручным электродом, обернутым неэлектропроводным материалом, пропитанным электролитом.

Я. Лапин

12493 П. Метод обработки кека карбида вольфрама. Каваками (炭化タングステン燒結合金の電蝕加工法・河上益夫) Япон. пат. 6408, 9.10.54

Данный метод заключается в том, что часть изделия из кека карбида вольфрама, состоящего примерно (в %): W 84,2, C 5,5, Co 6,2, Ti 3,2, подлежащая обработке, очищается, а вся остальная часть покрывается изолирующей пленкой. Вместо изолирующей пленки электролитич. путем можно нанести Ag-слой, который, в свою очередь, может быть покрыт изолирующей пленкой. Данный метод применим при произ-ве сверл из вольфрамовых сплавов. Обработка может производиться как постоянным, так и переменным током. I. Обработка постоянным током: обрабатываемое изделие делается анодом, катод — железо, графит и т. п. Основную часть электролита (Э) составляют галоиды щел. металлов и едкая щелочь. Наиболее эффективным и экономически выгодным будет р-р NaCl + NaOH. При использовании водн. р-ра (5% NaCl + 5% NaOH), получаемого путем смешения водн. р-ров 10%-ного NaCl и 10%-ного NaOH, во время электролиза проходят следующие р-ции: выделяющийся на аноде Cl_2 реагирует с материалом анода и образует WCl_6 по ур-нию: $W + 3Cl_2 = WCl_6$... В результате гидролиза последний образует WO_3 или его к-ту: $WCl_6 + 3H_2O = WO_3 + 6HCl$....$WO_3$ не растворим в нейтр. и кислой средах, но растворим в щел. среде с образованием вольфраматов. Если в околоанодном пространстве будет присутствовать свободная щелочь, то электрополировке можно подвергать не только W и его карбид, но также Ti, V, Cr и другие элементы IV, V и VI групп периодич. системы и на их карбиды. При отсутствии свободной щелочи вокруг анода поверхность последнего покроется нерастворимой пленкой, и анодное растворение будет затруднено. Электролиз проводится при нормальной т-ре. При $D_a = 0{,}08$ *а/см²* к. п. д. тока достигает 84%. С увеличением *D* к. п. д. уменьшается, однако с увеличением конц-ии свободной щелочи или с повышением т-ры р-ра одновременное увеличение *D* не снижает к. п. д. Ионы WO_4 тяжелы по весу и имеют тенденцию давать осадок. В случае большого их скопления около анода они будут мешать хлору и снизят эффективность анодирования. Их влияние можно ослабить перемешиванием Э или же его обновлением. II. Обработка переменным током: обрабатываемые изделия и графит являются электродами. В качестве Э используется води. р-р галоидов щел. металлов. Если в качестве Э используется NaCl, то при анодном периоде тока р-ция идет по ур-ниям (1) и (2), а при катодном образуется NaOH. При электролизе использовались два образца одинаковой формы. Э — 5%-ный водн. р-р NaCl; т-ра нормальная; $D = 0{,}1$ *а/см²*. Перемена полюсов проводилась через 2 сек., т. е. при периоде в 4 сек. был получен лучший к. п. д. тока, составивший 91%. С целью достижения наилучшего к. п. д. с повышением конц-ии Э и повышением т-ры *D* должна увеличиваться. Периоды могут быть сокращены.

Н. Криницин

12494 П. Метод нанесения гальванического покрытия на молибден. Нагаи, Мано, Судзуэ (モリブデンえの鍍金法・永井健三, 眞野國夫, 鈴江武彥) Япон. пат. 4609, 26.07.54

Перед покрытием поверхность Mo-изделия полируется электролитич. или механич. способом. В качестве электролита используется р-р состава (в *г/л*): $AuCl_3$ 2, Na_2HPO_4 25, Na_2CO_3 3,5, NaCN 1,25, $NaHSO_3$ 6, H_2O 1, т-ра 60°. После покрытия изделие подвергается термообработке в обычной атмосфере или в атмосфере каменноугольного газа при 800°, а затем охлаждается в H_2O. Покрытая и обработанная таким образом поверхность имеет превосходный золотисто-желтый блеск без последующего полирования. Кроющая способность оказывается исключительно высокой. Для проверки последней были проведены опыты на истирание изогнутой латунной пластинкой под давл. 50 *г*, и были получены следующие результаты. 1. Покрытие на Mo, нанесенное обычными способами на поверхность, полированную механич. путем наждаком № 3 и № 0, отделилось от основы соответственно через 50 и 20 циклов латунной пластинки. Покрытие, нанесенное настоящим способом и прокаленное в печи в нормальной атмосфере и затем охлажд., от основы не отделилось и было стерто до основы соответственно через 6000 и 5000 циклов латунной пластинки. 2. Покрытие на Mo, нанесенное обычными способами на поверхность, полированную электролитич. путем, оказалось менее прочным, чем покрытие, нанесенное на поверхность, полированную механич. путем. Однако покрытие, нанесенное настоящим способом, от основы не отделилось и было стерто до основы через 15000 оборотов в случае прокаливания в атмосфере каменноугольного газа и через 10 000 оборотов в случае прокаливания в обычной атмосфере. Такая прочность покрытия объясняется тем, что Mo и Au, нагретые до т-ры, предшествующей их плавлению, не сплавляются, но Au диффундирует при этой т-ре в Mo, образуя промежуточный Au—Mo-слой. Предполагается, что охлаждение в воде увеличивает прочность сцепления Au с Mo. Данный способ может быть применим также и для покрытия W и др., а в качестве кроющих материалов могут быть использованы Pt, Ag и другие металлы.

Н. Криницин

12495 П. Электроосаждение блестящего никеля. Кардош, Менцель, Суит (Bright nickel plating. Kardos Otto, Menzel Thomas J., Sweet James L.), [Hanson-Van Winkle-Munning Co.]. Пат. США 2712522, 5.07.55

Способ электроосаждения блестящих Ni-покрытий отличается составом р-ра, содержащим, кроме Ni-соли, 0,2—0,3 *г/л* ацетиленовых соединений из числа: 2-бутан-1,4 диол, 4-метокси-2-бутан-1-ол, 3-гексан-2,5-диол, 4-диэтиламино-2-бутан-1-ол, 4-(N-морфолинил)-2-бутан-1-ол, 3-рентин-1-ол, 2,4-гексадиен-1,6-диол.

З. Соловьева

12496 П. Способ получения гальванических металлических покрытий. Штраусс, Кирщталер, Вильмунд (Verfahren zur Herstellung galvani-

scher Metallüberzüge. Strauss Wennemar, Kirstahler Alfred, Willmund Wolf Dieter) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 934508, 27.01.55

Способ электроосаждения блестящих металлич. покрытий отличается тем, что в электролитич. ванны передили в процессе электролиза наряду с блескообразующими добавками вводятся третичные аминосоединения, не содержащие карбоксильных групп, общей ф-лы: G—R—NR'R'', где G — атом или группа атомов, способная к образованию анионов (напр., атомы галогенов, циан-, родан- или нитрогруппа), R — 2-валентный ациклич. или циклич. радикал углеводорода, который может нести дальнейшие замещенные как гидроксильные группы, атомы галогенов, циан-, родан- или нитрогруппы и т. д. и R', R''— радикал углеводорода алифатич. циклоалифатич. или ароматич. природы, который имеет O_2, S или N-содержащие замещенные. Радикалы R' и R'' могут образовывать с атомом N гетероциклич. систему (напр. 1-диэтиламиноэтилхлорид-2,1-диоксиэтиламиноэтилхлорид-2, 1-диэтиламино-3-хлорпропанол-2, N-(2-хлорэтил)-N-этиланилин и т. п.). Третичные аминосоединения без карбоксильных групп могут применяться также в форме их солей или четвертичных аминосоединений. Эти добавки в ваннах блестящего электроосаждения дают блестящие осадки даже при наличии загрязнений в электролите и увеличивают пластичность электролитич. осадков. Конц-ия добавок находится в пределах 0,01—20 *г/л*, преимущественно от 2 до 8 *г/л*. Электролиз ведется при т-ре 30—60° и *D* 0,5—15 *а/дм*². Эти добавки могут применяться во всех гальванич. ванных с блескообразующими добавками, в которых блеск осадков ухудшается загрязнениями (вследствие применения технич. солей или жесткой воды при приготовлении электролита), напр., в Zn, Ni, Cr, Cu и других ваннах. З. Соловьева

12497 П. Аппарат для нанесения покрытий. Холмс (Electroplating apparatus and contactor therefor. Holmes A. W. and others. [Indiana Stell & Wire Co.]. Англ. пат. 732585, 29.06.55 [Prod. Finish., 1955, 8, № 8, 100 (англ.)]

Патентуется аппарат для электролитич. нанесения металла на проволоку и детали сильно вытянутой формы. Изделие или проволока, являющееся одним из электродов, движется в электролите. Электрич. контакт осуществляется при помощи спец. скользящего приспособления из металла V или VI групп. В качестве электролита применяется водн. р-р цинк-аммиачной соли или Zn-соли тетрамина. И. Ерусалимчик

12498 П. Способ лужения (Immersion tin plating) [Metal & Thermit Corp.]. Австрал. пат. 162794, 26.05.55

Способ лужения медненных изделий состоит в погружении этих изделий в водн. р-р, содержащий цианид щел. металла, станнат щел. металла и гидроокись щел. металла. М. Мельникова

См. также: Источники тока: водородный элемент 11371. Электроосаждение металлов: распределение тока и металла на электродах 11346; поляризация при осаждении металлов 11347, 11348, 11352; осаждение порошков 11350, 11351. Электрохимич. произ-ва без выделения металлов: электрополировка металлов 11355, 11356, 11365, 11366, 11367

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Общие вопросы

Редакторы *С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

12499. Реакции в твердой фазе извести и углекислого кальция в керамических массах при температуре ниже 1000°. Менере (La reactivité a l'état solide de la chaux et du carbonate de chaux dans les pâtes céramiques cuisant a une temperature inferieure a 1000° C. Meneret J.), Bull. Soc. franç. céram., 1955, № 29, 41—52 (франц.; рез. англ., нем.)

Изучение влияния тонкости помола песка и мела на ход кривых расширения — усадки фаянсовых масс обнаружило зависимость между дилатометрич. аномалиями и физ. и механич. свойствами. С уменьшением зерна мела до 10 μ внезапное расширение фаянсового черепка в интервале т-р 800—900° уменьшается, но полностью исчезает лишь при использовании осажденного мела; одновременно растет $\sigma_{разр}$ черепка, обожженного при 1000°, с 60 до 100 *кГ/см*². Это объясняется образованием хим. соединения в результате р-ции SiO_2—CaO в твердой фазе. Изучение р-ции методом дифференциального термич. анализа было проведено на образцах смесей SiO_2 (кварц, кристобалит, стекло, гель SiO_2) с $CaCO_3$ или с CaO. При крупнозернистом кварце или кристобалите р-ции обаружено не было; кварц с зерном 10 μ с $Ca(OH)_2$ или осажденным $CaCO_3$ обнаруживает ясно выраженную р-цию при 890°; стекловидная SiO_2 или гель дают экзотермич. р-цию при 840°. С помощью рентгеноструктурного анализа продуктов р-ций эквимолекулярных смесей, обожженных при 920° в течение 5,96, 300 и 500 час., обнаружено наличие большого кол-ва β-волластонита в смеси с β-2CaO·SiO_2, некоторым кол-вом свободной SiO_2 и очень малое кол-во свободной CaO; таким образом, при достаточно мелком измельчении свободные CaO и SiO_2 взаимодействуют с образованием силикатов Ca уже при низких т-рах (900—1000°). В фаянсовой массе, обожженной при 950°, было обнаружено значительное кол-во β-волластонита, а также кальцит, кристобалит и слабые линии β-2CaO·SiO_2. Связывание зерен SiO_2 в фаянсе достигается за счет их цементации β-волластонитом, а не известково-кремнеземистым стеклом, как считали прежде. В. Злочевский

12500. Реакции, имеющие место у разных форм SiO_2 в системах CaO — SiO_2 — H_2O при пропарке. Петрович (Průběh reakcí u různých forem SiO_2 v systému CaO—SiO_2-H_2O při pařeni. Petrovič J.), Stavivo, 1956, 34, № 9, 319—321 (чеш.; рез. рус., нем.)

Анализ р-ций, протекающих в автоклавах между CaO и SiO_2, с целью определения получающихся продуктов и влияний отдельных возникающих кристаллич. составляющих на свойства готовых продуктов. И. Михайлова

12501. Изучение стабилизации окиси циркония. Уибэр, Гаррет, Мауэр, Шварц (Observations on the stabilization of zirconia. Weber B. C., Garrett H. J., Mauer F. A., Schwartz M. A.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 6, 197—207 (англ.)

Фазовый состав ZrO_2 стабилизованной MgO, CaO или CeO_2 и обожженной при 1850° изучался путем рентгеновского анализа, произведенного или при высокой т-ре (1390°), или при комнатной т-ре до и после (более или менее длительной) термообработки при 1180°. Только образцы, стабилизованные известью, сохраняли свою куб. структуру при нагревании до 1390° или при длительной термообработке при 1180°. С MgO куб. структура сохранялась только до 1000° и полностью разрушалась при т-ре>1200°. В присутствии CeO_2 главная фаза была тетрагональной при всех т-рах, но имелись также куб. и моноклинная фазы. Подтверждено существование $ZrTiO_4$, который стабилен при 1180° в воздухе, но не в вакууме. Установлено существование куб. твердых р-ров TiO—ZrO_2, подобных MgO — ZrO_2, не стабильных при 1180°. В системе Ti — ZrO_2 суще-

ствуют куб. и моноклинные фазы при нормальной т-ре. Куб. фазы формируются только в особых условиях обжига, причем полученные образцы не были однородными и показывали на шлифах металлич. включения. Существование твердого р-ра между металлом и окисью еще не установлено. Все составы Ti-ZrO_2 имели отличную термич. стойкость несмотря на наличие обратного превращения из моноклинной в тетрагональную форму. Существование ZrO не удалось установить.

А. Говоров

12502. Изучение стабилизации окиси циркония. Ямаути, Сомия (ジルコニアの安定化に關する研究. 山内俊吉, 宗宮重行), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1956, **64**, № 722, 73—82 (япон.; рез. англ.)

В ZrO_2 вводились добавки: CaO, MgO, BaO, SrO, CdO, ZnO, NiO, CeO_2, Co_3O_4, PbO, Ag_2O, SnO, Cu_2O, CuO, MnO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3, CrO_3, TiO_2, $(Nd, Pr)_2O_3$, As_2O_3, Na_2O, K_2O, ThO_2, UO_2, SiO_2, Fe_2O_3, B_2O_3. Исследовано влияние этих добавок на поведение ZrO_2 в процессе нагревания при помощи дифференциальных кривых термич. расширения. Установлено 4 типа кривых, а именно: 1) смеси ZrO_2 с CdO, ZnO, SnO_2, Ag_2O, Al_2O_3, As_2O_3, Na_2O, K_2O; 2) смеси с SrO, BaO, NiO, Co_3O_4, Cr_2O_3, CrO_3; 3) смеси с CaO, MgO; 4) смеси с CeO_2, ThO_2, MnO_2, UO_2, TiO_2, $(Nd, Pr)_2O_3$, Cu_2O, CuO. Наиболее эффективными минерализаторами при спекании ZrO_2 оказались TiO_2, MnO_2, CeO_2 и CaO. Образцы спекшейся ZrO_2 с добавкой TiO_2 имели прочность на сжатие 3551 *кг/см²*, с CeO_2 — 2653 и MnO_2 — 2570. MnO_2 наиболее эффективно способствует росту кристаллов ZrO_2, а TiO_2^- наименее эффективно. Для полной стабилизации ZrO_2 требуется небольшое кол-во CaO, именно: ~3% при обжиге до 1740°; 2,5—5% до 1700°; 5,0—7,5% до 1600° и 5,0—7,5% до 1500°. В случае же MgO 3—4% при 1740°, менее 5% примерно при 1700—1600° и 5—10% при 1500°. ZrO_2, стабилизированная CaO, показывает лучшие результаты по своим хим., физ. и механич. свойствам, чем ZrO_2, стабилизированная MgO. В смесь 5% CaO и 95% ZrO_2 вводилась добавка CaO в виде солей с различными анионами. Установлен следующий порядок их влияния на свойства обожженного продукта: по величине кристаллов — $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > PO_4^{3-}$; по усадке при обжиге — $F^- > SO_4^{2-} > OH^- > PO_4^{3-} > CO_3^{2-}$ и по прочности при сжатии — F^- (4967 *кГ/см²*) $> SO_4^{2-}$ (3934 *кГ/см²*) $> OH^-$ (3340 *кГ/см²*) $> CO_3^{2-}$ (3106 *кТ/см²*) $> PO_4^{3-}$ (2160 *кГ/см²*).

Г. Масленникова

12503. Изучение сопротивлений из окиси циркония. I. Стабилизация окиси циркония и ее электропроводность. Уэи, Накадзава, Уэцуки (ジルコニアの安定化と電氣傳導性. ジルコニア抵抗發熱體に關する研究. 第1報. 上井勳, 中澤泰朗, 植月徹), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, 64, № 724, 139—143 (япон.; рез. англ.)

Известно, что стабилизация окиси Zr может быть определена по кривой ее расширения. Установлено, что изменение электропроводности, энергии активации в зависимости от т-ры являются наиболее чувствительными свойствами для определения этого явления.

Г. Масленникова

12504. Заметки по силикатному анализу. Анализ глин и фарфоровых масс без сплавления с содой и бисульфатом калия. Турек (Příspěvek k silikátové analyse. Analysa hlin a porcelánových hmot bez vytavování se sodou a kyselým síranem draselným. Turek M.), Stavivo, 1956, **34**, № 9, 317—318 (чеш.; рез. русс., нем.)

Новый метод анализа глин на базе обработки кремнекислых соединений HF, $HClO_4$ к-тами с последующим преобразованием получающихся хлорнокислых соединений на сернокислые. Дальнейший ход анализа сходен с применяемыми методами. Время для анализа по новому методу сокращается на 1/3.

И. Михайлова

12505. Применение бюретки Л. Г. Берга к исследованию керамических материалов. Бут Т. С., Фадеева В. С., Сироткина Н. Л., Тр. Казанск. фил. АН СССР, Сер. хим. н., 1956, № 3, 89—95

Метод Л. Г. Берга для колич. определения газовой фазы, выделяющейся при нагревании в-в, путем измерения ее объема был применен авторами для определения гидратной воды глин и каолинов, а также содержания воздуха в сырце. Определение воды этим методом не зависит от присутствия карбонатных, железистых или органич. примесей глин и производится путем измерения объема водорода или ацетилена, образующихся в результате взаимодействия выделяющегося пара с гидратом или карбидом Са. Полученные кривые обезвоживания аналогичны таковым, полученным весовым методом. Воспроизводимость результатов удовлетворительна. Наиболее точные результаты получались при ступенчатом нагреве проб. Воздух, находящийся в порах и капиллярах глин и адсорбированный на поверхности частиц, может быть определен путем его вытеснения водой и прямого измерения его объема в бюретке Берга. Приведенные результаты измерений значительно ближе к расчетным данным, чем результаты, полученные путем вытеснения воздуха керосином.

А. Говоров

12506. Зависимость между минералогическим составом и технологическими свойствами глин. Штегмюллер (Beziehungen zwischen Mineralbestand und technologischen Eigenschaften der Lehme. Stegmüller L.), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 8, 245—252 (нем.)

Описывается аппаратура и методика проведения дифференциального термич. анализа глин. Приводятся результаты термич. анализа чистых минералов, являющихся компонентами глинистого сырья.

Е. Штейн

12507. Исследование под микроскопом структуры высокоглиноземистых материалов. Диллингем (Apparent microscopic structure of high alumina materials. Dillingham R. P.), Ceramic Ind., 1956, **66**, № 4, 152—153, 176 (англ.)

Рекомендуется следующий способ приготовления образцов шлифов из высокоглиноземистой керамики. Вырезается образец размером ~6,4 × 6,4 × 12,7 *мм*. Для облегчения его полировки он закрепляется с помощью бакелита в Бюлеровском прессе. Образец с поверхности обрезается сначала алмазным охлаждаемым водою диском. Первая полировка производится твердым кленовым диском с помощью алмазной пасты с величиной зерна в 40 μ. Полировка идет в 2 стадии: 1-й при 400 об/мин. и 2-й при 1200 об/мин. Длительность каждой операции 1 мин. 2-я операция производится алмазной пастой в 6 μ на бронзовом покрытом шелком диске также в две стадии при тех же скоростях и длительности. 3-я полировка производится 3-μ алмазной пастой и последняя 4-я, 1-μ пастой. После указанной 4-стадийной полировки поверхность образцов становится зеркальной, в которой под микроскопом отчетливо видны очертания пор, трещин и других изъянов.

С. Туманов

12508. Обжиг кальцита. II. Размер и скорость роста кристаллитов окиси кальция. Фишер (Calcination of calcite: II, size and growth rate of calcium oxide crystallites. Fischer H. C.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 8, 284—288 (англ.)

Изучалось влияние условий обжига кальцита на

скорость роста кристаллитов CaO: т-ры обжига 704.5; 760,0; 815,5; 873,3; 928° и время выдержки от 30 мин. до 4 час. через каждые 30 мин. Размеры кристаллитов кальцита и CaO определялись рентгеноспектрографически. Найдено, что кристаллиты CaO растут очень быстро при т-ре∼900° (т-ра диссоциации $CaCO_3$). На скорость роста кристаллитов CaO бóльший эффект оказывает т-ра, чем длительность обжига. Энергия активации CaO, подсчитанная по ф-ле Аррениуса, равна от 40 000 до 64 000 *кал/моль* для кристаллитов размером от 450 до 550 ат. ед. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 72239. И. Захаров

12509. **К вопросу о прочности связей ионов в пирофиллите после прокаливания. Августиник А. И., Козловский Л. В.,** Ж. прикл. химии., 1956, 29, № 7, 1035—1040

Исследовалась прочность связей ионов Al с ионами Si в пирофиллите мозырьовручского месторождения, прокаленном при различных т-рах, способом хим. воздействия (р-ры щелочей и к-т). Установлено, что при действии 6%-ного р-ра HCl на прокаленные при разных т-рах образцы пирофиллита растворимость последнего, обожженного при 800°, была наибольшей и составляет по отношению к прокаленному в-ву 3,60—3,83% (незначительное растворение Al_2O_3 обусловливает «закрытая» структура пакета пирофиллита). При обработке обожженных образцов пирофиллита 10%-ным р-ром KOH наибольшая растворимость кремнезема наблюдалась у образцов, обожженных при 1100°. Это обусловлено максим. ослаблением связей Si—O—Si кристаллич. решетки пирофиллита. Ослабление связей между ионами кристаллич. решетки пирофиллита создает условия для перестройки решетки пирофиллита в более устойчивые при высоких т-рах кристаллич. фазы (муллит, кристобаллит). И. Михайлова

12510. **Термическая диссоциация карбонатов марганца и железа. Киссингер, Мак-Мерди, Симпсон** (Thermal decomposition of manganous and ferrous carbonates. Kissinger H. E., McMurdie H. F., Simpson B. S.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **39**, № 5, 168—172 (англ.)

Проведено исследование механизма диссоциации $MnCO_3$ и $FeCO_3$ при помощи рентгеноструктурного анализа при высоких т-рах в среде воздуха, CO_2, инертной среде и посредством комплексного дифференциально-термич. и термогравиметрич. анализов. При разложении $MnCO_3$ при 300° образуется MnO_2, при 550° — Mn_2O_3 и при 950° Mn_3O_4. Первая р-ция экзотермич., остальные — эндотермич. $FeCO_3$ при 459° диссоциирует на $FeO + CO_2$, поглощая 19,8 *ккал*; FeO немедленно окисляется до Fe_2O_3, выделяя при 500° 33 *ккал* тепла. С. Глебов

12511. **Обогащение гидроциклоном кварцевых песков, содержащих глинистые примеси. Халас** (A sárisápi kaolinkötésü kvarchomokok hidrociklonos iszapolása. Halász András), Epitöanyag, 1954, 6, № 12, 429—439 (венг.)

Описана схема обогащения кварцевых песков при помощи гидроциклона без применения коагуляторов и диспергаторов. Д. Пюшпеки

12512. **Исследование влияния химических добавок HCl, H_2SO_4, NaOH и K_2CO_3 на кольматацию песков глиной. Кретинин С. А.,** Тр. Воронежск. ун-та, 1955, 35, 59—74

На двух пробах песков и одной пробе гидрослюдистой глины Западно-Казахстанской области изучены оптимальные условия кольматации (скорости приливания и мутности пульпы), а также исследовано изменение коэфф. фильтрации и толщины илистой пленки при введении в ту же пульпу добавок K_2CO_3, HCl, H_2SO_4, NaOH и метиленовой сини (в интервале 0,001 — 0,1 н.). Наиболее эффективны добавки метиленовой сини (0,0003%), 0,01 н. и 0,001 н. K_2CO_3 и 0,005 н. H_2SO_4. М. Карапетьянц

12513. **Влияние поташа и серной кислоты на кольматацию песков Западно-Казахстанской области глинами. Колпачева М. П.,** Тр. Воронежск. ун-та, 1955, 35, 75—83

Исследовано влияние добавок K_2CO_3 (0,01 н.) и H_2SO_4(0,005 н.) на кольматацию песков глинами в зависимости от мутности пульпы, фракционного состава глин, времени подачи пульпы и градиентов напора воды. Для кольматации песков трех участков глинами, взятыми на тех же участках, установлено положительное влияние указанных добавок и даны условия их оптимального действия. М. Карапетьянц

12514. **Пески для производства стекла в Румынии. Боздог, Никулиу** (Nisipuri indigene pentru fabricarea sticlei. Bozdog Gr., Niculiu C-ta), Ind. uşoara, 1956, **3**, № 6, 244—248 (рум.; рез. русс., нем.)

Описываются хим. состав и основные характеристики песков, применяемых в стеклянной пром-сти. И. Михайлова

12515. **Керамическое сырье Турции. Харкорт** (Keramische Rohstoffe in der Türkei. Harkort Hermann), Keram. Z., 1956, 8, № 8, 382—383 (нем.)

12516 П. **Способ очистки кремнезема. Бартлетт, Мак-Ферсон** (Silica purification process. Bartlett Arthur D., MacPherson Arthur R.). Канад. пат. 518640, 22.11.55

Кремнеземистые материалы могут быть очищены от примесей соединений Al и Fe, а также от органич. примесей прокаливанием при т-ре между 475 и 850° и обработкой после охлаждения серной к-той. Т. Ряховская

См. также: Структурная минералогия глин 10915

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Иофе*

12517. **4-й международный конгресс по стеклу в Париже, 1956 г. Симмингшёльд** (Från 4:e internationella glaskongressen i Paris 1956. Simmingsköld B.), Glastekn. tidskr., 1956, **11**, № 4, 110—114 (швед.)

12518. **Сообщение о IV Международном конгрессе по стеклу, происходившем в Париже 2—7 июля 1956 г. Шольце** (Bericht über den IV. Internationalen Glaskongreß vom 2. bis 7. Juli 1956 in Paris. Scholze H.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, **7**, № 8, 291—296 (нем.)

12519. **Искусственные минералы. Каликовский** (Sztuczne mineraly. Calikowski Roman), Horyzonty techn., 1956, **9**, № 7, 302—307 (польск.)

Сделан историч. обзор произ-ва искусств. твердых минералов: алмаза, корунда, благородной шпинели, топаза, берилла, турмалина, кварца, халцедона, нефрита и кальцита; приведены данные о их твердости, коэфф. светопреломления и областях применения. Концерн General Electric Co. (США) в 1955 г. получил в промышленном масштабе искусств. алмазы размерами до 1,6 *мм*, ничем не отличающиеся от природных; для их получения из графитовой массы требуется действие т-ры 2500° в течение ∼4 час. при давл. ∼100 тыс. *атм*. Необходимое давление получают при помощи гидравлич. пресса. В 1956 г. фирма ASEA (Швеция) объявила, что ею еще в 1942 г. разработан способ получения искусств. алмазов. В настоящее время известен также способ окраски алмазов в зеленый и голубой

цвет посредством бомбардировки кристаллов продуктами атомного распада. С. Глебов

12520. **Влияние циркония на кристаллизационную способность и светопреломление некоторых силикатных стекол. Безбородов М. А., Зеленский А. И.**, Сб. научн. работ Белорус. политехн. ин-та, 1956, № 55, 46—53

ZrO_2 можно вводить в стекла до 20% вместо SiO_2, до 10% вместо CaO и до 5% вместо Na_2O. Такие циркониевые стекла (ЦС) не требуют повышенных т-р варки. Можно добавлять от 1—4% Al_2O_3 в стекла,содержащие от 0,5—5% ZrO_2. MgO или ZnO, введенные вместо CaO до 10%, не влияют на варку ЦС. Введение Li_2O вместо Na_2O до 15% дает легкоплавкие ЦС. Введение K_2O вместо Na_2O повышает тугоплавкость ЦС. Можно вводить K_2O вместо Na_2O 1—7% в стекла, содержащие 0,5—10% ZrO_2. В исследованных составах ZrO_2 глушения не вызывала. Непровар при повышенном содержании в стеклах ZrO_2 (>15%) вызывается непрореагировавшими при процессах стеклообразования частицами циркона в расплаве. Режим варки стекол практически не изменяется при введении в них не циркона, а чистой ZrO_2. Испытанные ЦС не требуют повышенной т-ры отжига. Введение ZrO_2 значительно уменьшает кристаллизационную способность стекла. ZrO_2 повышает показатель преломления от 1,517 (при отсутствии ZrO_2 в стекле) до 1,595 (при 20% ZrO_2 в стекле). Авторы считают, что ZrO_2 может заменить PbO в хрустале. Н. Павлушкин

12521. **Основные факторы, определяющие электросопротивляемость стекловидных свинцовых силикатов. Страусс, Мур, Гаррисон, Ричардс** (Fundamental factors controlling electrical resistivity in vitreous ternary lead silicates. Strauss Simon W., Moore Dwight G., Harrison William N., Richards Lloyd E.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 56, № 3, 135—142 (англ.)

В пределах 200—500° изучались измеренные при $E = 500$ *в/см* сопротивления свинцовых силикатных стекол, содержащих ионы I, II, III и IV групп, а также ионы Cr, Mn, Fe, Co и Ni. В пределах тех же т-р измерялось сопротивление плавленого кварца и кристаллич. кварца с параллельным и перпендикулярным расположением оптич. оси к приложенному полю. Установлено, что сопротивление плавленого кварца меньше сопротивления кристаллич. кварца в направлении, перпендикулярном оптич. оси, и больше сопротивления в направлении, параллельном оптич. оси. Изменение сопротивления при частичной замене иона Pb различными ионами зависит от природы добавляемых ионов. Замена 0,4 моля Pb^{2+} щел. ионами Fe^{2+} и Co^{2+} снижает сопротивление, Mn^{2+} не оказывают влияния на величины сопротивления, остальные ионы ее увеличивают. С. Туманов

12522. **Зарождение и рост металлических частиц и кристаллов в светочувствительных стеклах. Шулер** (Nucleation and growth of metal particles and crystals in photosensitive glasses. Jchuler F. W.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 5, 210—212 (англ.)

Существует 2 типа светочувствительных стекол. 1-й, с колл. частицами, которые образуются после экспозиции и проявления и обусловливают окраску. 2-й, с колл. частицами, образующими центры кристаллизации и вызывающими появление другой фазы. Оба типа дают двухмерное изображение, проникающее в глубину стекла, и показывают различные свойства в отношении неэкспонированной области. Светочувствительные стекла являются силикатными стеклами, в которых содержатся щел., щел.-зем. окислы, Al_2O_3 и ZnO. Они содержат также сенсибилизатор и фотоактивный материал. Сенсибилизатором является Ce^{+3}, который поглощает УФ-излучение при длине волны 3130 A, а фотоактивным агентом является Au, Ag или Cu. Фотоактивные агенты существуют не только в виде ионов, некоторые из этих ионов восстанавливаются и в атомарном состоянии образуют центры кристаллизации и последующего роста колл. частиц. После экспозиции появляется бесцветное скрытое изображение. Проявление изображения проводится нагреванием до 600° и выдержкой в течение 2 час. Приводятся данные о зарождении и росте кристаллич. фазы, полученной методом травления экспонированной и неэкспонированной поверхности светочувствительного стекла. Н. Павлушкин

12523. **Дискуссия по статье: Кальзинг «Определение напряжений в стеклянных изделиях в заводских условиях». Рёпер. Ответ автора** (Die Spannungsprüfung in der Praxis. Roeper E. Erwiderung auf den Diskussionsbeitrag von Herrn Dipl.— Phys. E. Roeper Kalsing Harry), Sprechsaal Keramik — Glas — Email, 1954, 87, № 22, 546—548; 548—551 (нем.)

Дискуссия касается вопросов измерения оптич. методом внутренних напряжений в стеклянных изделиях в зависимости от их размера, форм, толщины стенок и т. д. в заводских условиях. Автор считает, что колич. измерение напряжений и характер их распределения в стеклянных изделиях представляет интерес только для ограниченного круга спец. видов стекол; для стекол широкого потребления в этом нет необходимости. См. РЖХим, 1955, 16930. С. Иофе

12524. **Подбор составов шлаковых стекол. Жунина Л. А., Макаревич Г. А.**, Сб. науч. работ Белорус. политехн. ин-та, 1956, № 55, 72—80

Изложена работа, в результате которой выяснено, что лучшими добавками к шлакам для получения из них стекла являются Na_2O. Нахождение оптимального кол-ва Na_2O требует особого изучения. Н. Павлушкин

12525. **Несколько предложений из советской практики производства листового стекла. Хессе, Кёниг, Реймер, Шмидт** (Einige Anregungen aus der Praxis der sowjetischen Tafelglasproduktion. Hesse Carl, König Leo, Reimer Heinrich, Schmidt Max), Silikattechnik, 1956, 7, № 9, 359—360 (нем.; рез. русс., англ.)

12526. **Сравнительные исследования ванных печей для выработки оконного стекла и стеклянной тары при помощи индикаторов. Часть I, II. Бишоп** (Comparative tracer tests on container and window glass tanks. Part. I. II. Bishop F. L.), Glass Ind., 1956, 37, № 2, 71—76, 99; № 3, 142—145 (англ.)

Описаны опыты по изучению потоков стекломассы в ванных печах, применяемых в произ-ве тарного и оконного стекла. В качестве индикатора скорости потоков применена добавка вводимой в шихту CeO_2. Пробы, отбираемые в различных участках и на разной глубине в ванных печах через определенные промежутки времени, позволили установить скорость перемещения стекломассы из зоны варки в зону выработки. Установлено, что время, необходимое для поступления индикатора от места засыпки шихты до места выработки, исчисляется для печей со стеклянной тарой тремя днями; на тот же процесс в больших ванных печах для оконного стекла требуется ≥ трех недель. Высказаны соображения о влиянии на скорость потоков стекломассы способа загрузки шихты, т-ры варки и разделения варочной от выработочной части печи. Н. Павлушкин

12527. **Автоматическое регулирование печи для отжига стекла. Лин** (Vollautomatische Reglung eines Glas-Kühlofens. Liehn Walther), Silikattechnik, 1954, 5, № 4, 151—154 (нем.)

12528. **Изменения расхода тепла ванных печей и их причины. Гюнтер, Калерт** (Veränderungen des Warmeverbrauchs von Wannen und ihre Ursachen.

Günther Rudolf, Kahlert Wolfgang), Glastechn. Ber., 1956, 29, № 5, 174—183 (нем.; рез. англ., франц.)

Приводятся точки зрения Фридмана и Муршеда и принятая в настоящее время комитетом по печам «Общества стекольной технологии» расчетная ф-ла для определения расхода тепла: $p = (1/10^5 k_F \cdot F) [(GH_u / k_T) - (q_n / \eta_f) S]$ [10^5 *ккал/м² сутки*]. Перечисляются недостатки этой ф-лы, выявленные в результате дискуссии по этому вопросу в Германии. Предлагается метод исчисления расхода тепла путем построения Q/S-диаграмм. Прямая зависимости производительности варки S и расход тепла Q отвечают ур-нию $Q = L + mS$. Величина L соответствует отрезку ординаты, обозначающей расход тепла печи без нагрузки, и рассматривается подробно со ссылкой на справочные данные американской литературы. Фактор пропорциональности m разбирается очень подробно и иллюстрируется линией расхода для отдельных значений m, выведенных различными авторами и принятых в расчетной практике специалистами в США. Кроме того, рассматривается $m = q_n/\eta_f$, где q_n для обычных стекол составляет величину порядка 500 *ккал/кг*. Пирометрич. к. п. д. η_f, принимаемый ранее равным 0,55, авторы считают недостаточным для современных печей и рекомендуют 0,60—0,65. Исходя из этого и величина m вместо 800—900 *ккал/кг* становится равной 600—700 *ккал/кг* Расход тепла, рассматриваемый за весь период кампании печи, увеличивается по мере износа печи, что подтверждается практич. данными. Приводится примерный подсчет увеличения расхода тепла на 27% при кампании печи в 2 года. Теоретич. рассуждения авторов подтверждены примерами построения Q/S-линий по данным эксплуатации 18 печей. Анализируются причины колебаний, подтверждаемые таблицей изменений расхода в зависимости от характера и колич. величины отдельных неполадок. Точность величин, принятых для построения Q/S-линий, определяется в $\pm 2\%$. Фактич. расход тепла колеблется до $\pm 15\%$ от теоретич. Q/S-линии. В. Кречмар

12529. **Капитальный ремонт стекловаренных печей.** Спейн (Major furnace repairs. Spain Richard W.), Ceramic Ind., 1955, 65, № 5, 54—56, 90 (англ.)

Режим охлаждения стекловаренных печей при остановке их на капитальный ремонт зависит от того, подлежит ли замене целиком вся кладка печи или предполагается использовать часть припаса. В 1-м случае охлаждение ведут быстро и для ускорения его печь продувают воздухом. Во 2-м случае охлаждение ведут медленно, в течение 48—72 час., в зависимости от типа печи; в процессе охлаждения следует осторожно подвинчивать обвязку печи. Дан перечень операций, которые следует выполнять при медленном охлаждении печи. После охлаждения, до разборки печи, производится тщательный осмотр физ. состояния огнеупоров всей внутренней кладки. Недавно разработанная аппаратура позволяет делать объемные цветные снимки внутренней части печи, которые лучше фиксируют состояние припаса, чем его описание. В процессе разборки печи ее обвязка подвергается вибрации и ударам, в связи с чем рекомендуется контролировать состояние обвязки дважды в сутки, в начале и в середине рабочего дня, а если работа ведется круглосуточно, то через каждые 8 час. Особое внимание должно быть уделено обвязке подвесных сводов, сводов регенераторов, главных сводов печи, сводов влетов. Детально изложены правила, которые следует соблюдать при ремонте печи. В. Злочевский

12530. **Применение графитовых электродов в электрических стекловаренных печах.** Манвелян М. Г., Мелик-Ахназарян А. Ф., Костанян К. А., Налчаджян С. О., Стекло и керамика, 1956, № 7, 1—7

Описывается история применения в СССР стальных пристенных электродов в стекловаренных печах и испытание графитовых электродов в полупромышленной электропечи. Излагаются теоретич. предпосылки поведения графитовых электродов в стекломассе и на основе результатов испытаний их при различной нагрузке и т-ре варки стекла делаются выводы о полной применимости для данной цели графитовых электродов отечественного произ-ва. М. Степаненко

12531. **Газ в стекольной промышленности.** Хемс (Gas in the glass industry. Hems H. R.), Ceramics, 1955, 7, № 77, 223—226 (англ.)

В статье имеются данные по газоснабжению отдельных центров стекольной пром-сти в США и отмечаются преимущества применения светильного газа. В. Роговин

12532. **Соображения о выгодности применения газа для плавки стекла.** Моран (Nine reasons favoring gas for glass melting. Moran Stephen G.), Industr. Gas., 1956, 34, № 11, 12—15, 21 (англ.)

Указывается на преимущества применения газа при плавке стекла. Поддержание необходимой т-ры не требует особого наблюдения; светящееся пламя при горении газа неизменного состава обеспечивает максим. теплопередачу к стекломассе, форма факела сохраняется постоянной, условия плавки не изменяются, отпадает необходимость в сжатом воздухе для распыления топлива и охлаждения горелок; не происходит засорения горелок; отпадает необходимость в хранении топлива, легко поддерживается требующаяся атмосфера в печи, удлиняется срок службы огнеупоров. Н. Павлушкин

12533. **Наблюдение над разъеданием огнеупора в ванной печи.** Ридель (Beobachtungen an Flüssen und Tropfen. Riedel Leopold), Glastechn. Ber., 1956, 29, № 2, 49—51 (нем.; рез. англ., франц.)

Установлено, что камни в стекломассе образуются преимущественно из-за разъедания верхнего строения печи, в то время как продукты разъедания части брусьев, лежащих ниже уровня стекла, полностью переходят в стекломассу. Источником камней в основном является эвтектич. расплав, образующийся при натекании динасового материала на шамот. Такие эвтектич. расплавы наблюдались в виде капель при разъедании брусьев «Корхарт» в ванне для варки зеленого бутылочного стекла. Анализ показал, что в этих расплавах увеличивается в основном, по сравнению с составом динаса, содержание CaO, щелочей, Fe_2O_3 и MgO, а кол-во Al_2O_3 почти не изменяется. Падающие сверху капли расплава сильно разъедают брусья «Корхарт». По своей структуре расплавы и сталактиты различаются между собой: в первых обнаружены тридимит и кристобалит, а в сталактитах — только крупные кристаллы тридимита. С. Иофе

12534. **Пистолет-распылитель для смазки форм при выработке стеклянной тары.** Курдюмов К. П., Стекло и керамика, 1956, № 9, 29

12535. **Полировка стекла. Часть II. Техническая полировка листового стекла.** Брюхе, Поппа (Das Polieren von Glas. Teil II: Technische Politur des Flachglases. Brüche Ernst, Poppa Helmut), Glastechn. Ber., 1956, 29, № 5, 183—192 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются различия между оптич. (посредством ZrO_2 и смолы) и технич. полировкой (при помощи крокуса и войлока); процессы полировки зеркального стекла значительно грубее и происходят поэтому гораздо быстрее, чем точные процессы оптич. полировки (~1 : 2). Показаны основные стадии полировки стекла, исследованные при помощи электронного микроско-

па, а также зависимость времени полировки от состояния полируемой поверхности. Библ. 9 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 55231. С. Иофе

12536. Улучшение производства листового стекла «мороз». Аренд (Developments in frosting plate glass. Arend A. G.), Glass., 1956, 33, № 7, 330—332 (англ.)
Описано пескоструйное устройство, с помощью которого в настоящее время производят стекло «мороз», а также получают рельефные изображения на листовом стекле. Н. Павлушкин

12537. Опыт использования отходов пеностекла. Шустер Р. Л., Стекло и керамика, 1956, № 9, 30—31

12538. Глушение стекол и эмалей. Даниэлсон (The opacifying of glazes and enamels. Danielson R. R.), J. Canad. Ceram. Soc., 1954, 23, 40—42 (англ.)

12539. Дефекты глазурей. Шрейнер (Glaze defects. Shreiner P.), Bull. Ceram. Res. Ass., 1954, № 6, 4—19 (иврит.; рез. англ.)
Содержание докладов на конференции Керамич. исследовательской ассоциации Израиля, состоявшихся 26 июня 1954 г. по вопросам об экспериментах с местными сырыми материалами и об исследовании дефектов глазурей. Приведены методы устранения дефектов глазурей на произ-ве. И. Михайлова

12540. Неоднородность в окраске глазурей. Бирбрауэр (Farbdifferenzen bei Glasuren. Bierbrauer Gebhard), Keram. Z., 1956, 8, № 6, 273—274 (нем.)
Разница в окраске вызывается колебаниями в составе исходного сырья, применяемого при изготовлении масс и глазурей, загрязнениями в процессе приготовления и колебаниями в режиме обжига как по отдельным зонам горна, так и в недостаточно соблюдаемой точности завески шихты для масс и глазурей. Указываются меры борьбы с возникающими дефектами. С. Туманов

12541. Новое в эмалировании. — (What's new in porcelain enamel? —), Mater. and Methods, 1956, 43, № 1, 92—97 (англ.)
За последние годы получены титановые эмали (Э), заглушенные и окрашенные в бледные цвета, полупрозрачные, окрашенные в более яркие цвета. Широко внедряется механизация: конвейерная транспортировка изделий, автоматич. и электростатич. пульверизация. Получены Э с повышенной устойчивостью к горячим. щел. р-рам. На титановых сталях, а также на обычных эмалировочных сталях после спец. обработки их получены прочные однослойные покрытия малой толщины. Применяются Э с т-рой обжига <730°, главным образом на фосфатной основе. Быстро растет произ-во эмалированного Al. Для строительных целей эмалируют нержавеющие стали. М. Серебрякова

12542. Фарфоровидное эмалирование. Паттерсон (Porcelain enameling. Patterson Jim), Minnesota Technolog, 1956, 36, № 5, 280—283, 314, 316, 318, 320 (англ.)
Описан процесс эмалирования стальных деталей холодильников на з-де Сигер-Уэрлпул. Детали подвергаются щел. обезжириванию, травлению в р-рах к-т и погружению в р-р соли Ni. Грунтовая эмаль (Э) наносится окунанием, высушивается и нагревается до спекания, затем на нее пульверизацией наносится покровная Э. Окончательный обжиг грунта и покровной Э производится совместно. Мелкие детали обжигают в электрич. муфельных печах, крупные — в конвейерных печах непрерывного действия. Основной состав Э (в %): кварц 34,8, полевой шпат 27,78, бура 29,5, селитра натриевая 2,64, сурик 5,28. Т-ра сушки ~100°, т-ра обжига 816°. М. Серебрякова

12543. Применение архитектурной фарфоровидной эмали. — (What has been happening in architectural porcelain enamel.—), Ceramic Ind., 1956, 66, № 5, 58—61 (англ.)
Отмечается увеличение применения стальных и алюминиевых эмалированных деталей в строительстве. Широко применяются эмалированные (ЭЛ) листы для облицовки зданий, эмалированные трубы для отопительных систем. Возросло строительство зданий из блоков, состоящих из эмалированного металла в соединении с различными изоляционными материалами. ЭЛ скрепляются в блоки при помощи пластмасс, каучука, поливинила и др. Блоки сочленяются или прокладками из резины, пластмассы и т. п. или спец. замазками. М. Серебрякова

12544. Фарфоровидные эмали, не содержащие глины. Фридберг (Clay free porcelain enamels. Friedberg A. L.), Finish, 1956, 13, № 2, 44, 45, 86 (англ).
При помоле титановой эмали (Э) в качестве суспендирующей добавки вместо глины вводили порошок кремнезема коллоидальной дисперсности ≤1 %. При этом снижалась т-ра обжига Э, увеличивался блеск, появлялась голубоватая окраска, возрастали хим. устойчивость к к-те, определявшаяся пробой пятном. При кипячении с лимонной к-той хим. устойчивость оказалась ниже. Растекаемость Э значительно повысилась. Применение кремнезема вместо глины позволит снизить кол-во пузырей в Э, избавиться от примесей, содержащихся в природных глинах, и снизить т-ру обжига, что имеет особо важное значение для низкотемпературных Э. М. Серебрякова

12545. Определение пористости эмалей. Хален (Bestimmung der Porigkeit von Emails. Halen Vratislav), Silikattechnik, 1956, 7, № 4, 150—152 (нем.; рез. русс., англ.)
Предлагается метод оценки пористости эмалевого покрытия. На испытуемую поверхность накладывается лист меловой бумаги. При искровом разряде в бумаге прожигаются отверстия, величины которых пропорциональны размерам отдельных пор. Приведен способ оценки возможной коррозии металла в зависимости от размера, группировки и распределения пор. М. Серебрякова

12546. Электрические эмалировочные печи. — (Electric furnaces for vitreous enamelling. «Cleanliness of operation».—), Fuel Efficiency, 1955, 3, № 20, 264—265 (англ.)
Электрические эмалировочные печи периодич. или непрерывного действия имеют несомненные преимущества перед пламенными печами в отношении производительности и качества получаемых изделий, продолжительности службы, простоты обслуживания и ремонта. Указывается, что периодич. печи конструкции фирмы G. W. B. Furnaces Ltd имеют две независимые зоны с автоматич. регулированием т-ры. В качестве нагревательных элементов служат нихромовые спирали (80% Ni и 20% Cr), устанавливаемые в открытых канавках в огнеупорной кладке. Диаметр проволок 4,8 *мм*, а спирали 28,6 *мм*. Продолжительность службы спирали достигает 10 лет. Загрузка изделий производится вручную. Для этого сконструирован спец. механизм, одна секция которого служит для загрузки, а другая одновременно для выгрузки изделий. Указывается, что расход электроэнергии при обжиге в периодич. печи эмалей на деталях для бытовой газовой плиты при 880° составляет ~1 *квт-ч* на 2,4 *кг* изделий. Эмалировочные печи непрерывного действия имеют U-образную форму, благодаря чему устраняются теплопотери, характерные для туннельных печей. Высокотемпературная зона печной установки разделена на четыре независимые секции с автоматич. регулированием т-ры. При производительности печи 450 *кг/час* расход электроэнергии составляет 1 *квт-ч* на 2,8 *кг* изделий, в другом случае он составил 1 *квт-ч* на 2,4 *кг*.

Большое внимание уделено конструкции транспортеров для изделий. Е. Глиндзич

12547. **Применение глины в эмалировочной промышленности. Меркер** (Die Verwendung von Ton in der Emailindustrie. Märker R.), Fertigungstechnik, 1956, 6, № 7, 332 (нем.)

Кратко описано происхождение глин и применение их в качестве сырьевого материала для введения Al_2O_3 в состав эмалей. Глины и бентониты в основном применяются для суспендирования эмалевых шликеров. Приведены 3 состава глин и 3 состава бентонитов. М. Серебрякова

12548. **Использование тепла, уходящего через стенки вращающихся эмалеплавильных печей. Нёйман** (Die Nutzbarmachung des Wandverlustes beim Email-Trommelschmelzofen. Neumann Johann), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1956, 89, № 10, 228—229 (нем.)

Описано устройство воздушной рубашки вокруг цилиндрич. части печи, из которой подогретый воздух подается к газовой или нефтяной горелке. Предыдущ. сообщение см. РЖХим., 1956, 69144. С. Туманов

12549. **Эмалевые покрытия. Статс, Барановский** (Calibrated porcelain enamel coatings. Staats H. N., Baranowski S. J.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 4, 143—146 (англ.)

Описан метод определения напряжений в деталях машин, конструкций и т. п. Под действием нагрузок эмалевые покрытия на металле растрескиваются. По появлению, направлению и взаимному расположению трещин можно судить о величине напряжений. Эмалируют испытуемую деталь и образец, который подвергают известным нагрузкам. Разрушения эмали на испытуемой детали сравнивают с разрушениями на образце. Приводится пример испытания газовой турбины при скорости вращения 50 000 об/мин. Испытания выявили преимущества эмалевых покрытий, заключающихся в их термич. и механич. прочности. М. Серебрякова

12550. **Контроль окраски санитарных изделий. Мерри** (Color control of sanitary ware. Merry W. H.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 6, 236—237 (англ.)

Описывается контроль окраски железных эмалированных изделий с помощью рефлектометра. Метод состоит в сравнении окраски испытуемой пластины со стандартной. Приводятся допустимые колебания от стандарта для различных цветов. Метод позволяет быстро определять разницу в окраске и ее корректировать. С. Туманов

12551. **Выбор печей в эмалировочном производстве. Вильке** (Angebot und Abnahme von Öfen in der Emailindustrie. Wilke Heinz), Sprechsaal Keramik, Glas. Email, 1956, 89, № 13, 307—310 (нем.)

Во избежание излишних затрат при проектировании и заказе печей необходимо учитывать их назначение, т-ру и длительность работы, кол-во, вес и габариты загружаемых изделий, наличие того или иного топлива, калорийность его и т. д. М. Серебрякова

12552. **Использование газа для эмалирования. Каппер** (The use of gas in vaitreous enamelling. Capper H.), Industr. Gas (Engl.), 1956, 19, № 225, 287—288, 290—294, 296, 298—300, 302—306, 315 (англ.)

Кратко описывается процесс эмалирования. Указываются возможности выгодного применения газа на эмалировочных з-дах. Описаны газовые печи для чернового обжига, котлы для получения пара для подогрева травильных ванн и сушил травильного отделения, печь для сушки эмали с рекуператором, печи для обжига эмалированных изделий. М. Серебрякова

12553 К. **Методы тонкой обработки химического стекла. (Испр. изд.) Такаги** (化學者のための硝子細工法.(改訂版). 高木貞惠. 三共出版, 144 頁, 190圓 Санкё сюппан, 1954, 144 стр., 190 иен) (япон.)

12554 К. **Контроль производства в стекольной промышленности и производстве тонкой керамики. Яноушкова, Кучера** (Kontrola výroby v průmyslu sklářském a jemné keramiky. Ianoušková D., Kučera I. Praha, SNTL, 1956, 264, (3) s., il., 14 Kčs) (чеш.)

12555 К. **Плавленый базальт и его практическое применение. Коукал** (Tavený čedič a jeho praktické využití. Koukal František. Praha, SNTL, 1956, 177, (2) s., il., 7, 85 Kcš) (чеш.)

12556 Д. **Влияние некоторых огнеупоров на пузырность многобариевых стекол. Галант Е. И.** Автореф. дис.. канд. техн. н., Гос. оптич. ин-т, 1956.

12557 П. **Получение стеклослюдяного листового материала** (Micaceous sheets or like products) [Samica, Soc. des Applications du Mica]. Англ. пат. 732009, 15.06.55

Листы, ленты и прочие материалы для электрич. изоляции и других целей изготовляются из пульпы, состоящей из взвешенных в воде пластинок слюды, стеклянных волокон длиной ~5 *мм* и соответствующего связующего. Пульпа подается на бумагоделательную машину; стеклянные волокна ориентируются в направлении, обеспечивающем материалу требуемые механич. свойства. С. Иофе

12558 П. **Средства и метод изготовления непрерывных листов из измельченной слюды. Хейман** (Means and method for producing a continuous sheet of integrated mica. Heyman M. D.). Англ. пат. 696992, 09.09.53

Сплошной лист, составленный из слюды, изготовляется путем восстановления кусков слюды до листочков толщиной $\geqslant 4\ \mu$ путем погружения их в испаряющуюся жидкую среду; затем сплошная струя жидкости и листочков слюды направляются в камеру, в которой листочки осаждаются, проходя через жидкость на верхнюю поверхность наклонной подвижной сетки, после чего остаточная жидкость выпаривается из осадка листочков до образования сплошного листа; наконец, указанный лист снимается с сетки. В качестве промежуточной жидкости могут использоваться вода, метиловый спирт, четыреххлористый углерод, толуол или ксилол. Приводятся схема оборудования и описание технологич. процесса. Г. Масленникова

12559 П. **Способ производства тонкослойных фасонных изделий путем формования смеси чешуек слюды и стеклянных частиц под давлением и нагревом. Альберс-Шенберг** (Verfahren zur Herstellung von dünnstchichtigen Formstüchen durch Verformen einer aus Glimmerschüppchen und Glasteilchen bestehenden Mischung unter Druck und Hitze. Albers-Schônberg Ernst) [Steatit-Magnesia A.-G.]. Пат. ФРГ 923013, 31.01.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 30, 7053 (нем.)]

Смесь очень мелких слюдяных и стеклянных чешуек подвергают горячему прессованию. Отношение обеих составляющих в смеси практически таково, что их общие поверхности приблизительно равны. И. Лосева

12560 П. **Способ получения стеклянного волокна из расплавленной стекломассы** (Verfahren zum Spinnen von Glas aus einer geschmolzenen Glasmasse) [Soc. per Azioni Vetreria Italiana Balzaretti Modigliani]. Пат. ФРГ 938745, 9.02.56

Способ получения стеклянного волокна из расплавленной стекломассы отличается тем, что она вытекает из фильеров не под действием собственного веса, а под

принудительным давлением, передаваемым на стекломассу в герметически закрытой камере. Это давление может осуществляться посредством сжатого газа или при помощи поршня из огнеупорного стеклоустойчивого материала. Такой способ подачи стекломассы через фильеры позволяет получать стекловолокно при пониженной т-ре или повышенной вязкости, а также точно регулировать кол-во вырабатываемого стекла. Давление на стекломассу передается в пределах 0,1; 0,2; 0,3 и более *атм*. С. Иофе

12561 П. **Кремнийорганический замасливатель для стеклянного волокна** (Treatment of glass fibres) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Англ. пат. 729452, 4.05.55

Состав замасливателя для стеклянного волокна представляет собой водн. р-р ненасыщ. полисилоксанолата, выражающегося общей ф-лой: $RSiZ_2\ (OSiRZ)_n\ OM$, где M — Na, K, Li или NH_4; R — ненасыщ. органич. радикал, содержащий <6 атомов C в прямой цепи или >6 атомов C в цепи с циклич. группами; Z может представлять собой R или—(O—M). Р-р приготовляется путем добавления одного или более силанов к сильно охлажд. р-ру гидрата окиси щелочи или NH_4, причем содержание силана составляет $\sim$3 вес. % с pH 11—12. Перед применением р-ра в качестве замасливателя pH доводится до 5—8. С. Иофе

12562 П. **Способ производства стеклопластиков** (Method of processing glass fibre compositions) [Hawley Products Co.]. Англ. пат. 730054, 18.05.55

Нарезанные пряди стекловолокна (СВ) перемешиваются в воде со смолой (С), которая добавляется к воде до или после внесения СВ в целях предохранения прядей от расщепления на элементарные волокна. С должна обладать адгезией к СВ и переходить в неплавкую стадию, находясь еще во влажном состоянии. К композиции могут быть добавлены более тонкие, пропитываемые водой различные целлюлозные волокна. Полученная композиция таблетируется и, после дополнительной пропитки С, формуется в изделия. Применяются следующие С: производные малеинового ангидрида, фталевого ангидрида, этилен - или полиэтиленгликоля в сочетании со стиролом; бутилированная меламиновая С в комбинации со С, полученной из фталевого ангидрида, глицерина и касторового масла; меламиноформальдегидная С и бутилированная меламиновая С в сочетании с поливинилацетатом. Другими мономерами, которые могут замещать стирол, являются: винилтолуол, нафталин, этилбензол, хлорбензол, ксилол, α-метилстирол, дивинилбензол, толуол, фенилвиниловый эфир и диаллилфталат. Катализаторами при отверждении С служат перекиси бензоила и ацетилбензоила, гидроперекись кумола и р-*трет*-бутилпербензоат; такие в-ва, как воздух, перекись водорода, перекись Na, персульфаты Na, K и аммония, перхлорат и перборат натрия, могут применяться для разрушения катализатора на поверхности покрытых С волокон, благодаря чему сохраняется их липкость и обеспечивается возможность добавки С. В состав композиции может быть добавлена некатализированная полиэфирная С. Высушивающими агентами, вводимыми одновременно с пропиткой С, являются свинцовые и кобальтовые соли 2-этилгексоновой, олеиновой или нафтеновой к-т. Пряди СВ могут подвергаться предварительной обработке, с целью повышения адгезии к С, поливинилацетатом, винилтрихлорсиланом, стеаратом хлорокиси хрома или квасцами. В С могут вводиться маслорастворимые красители, двуокись титана, мел, производные фталоцианина. Полученные стеклопластики могут применяться в бумажном произ-ве, для фильтрования масел, а также для произ-ва формованных изделий (ящики, мебель, санки, игрушки). С. Иофе

12563 П. **Процесс производства минеральной шерсти. Сунт** (Process for making mineral wool. Sweet Everett Weldon) [Aquex Development and Sales Corp.]. Пат. США 2728949, 3.01.56

«Минеральная шерсть» (МШ), получаемая из расплавов силикатных шлаков, песка, горных пород или др. силикатных материалов путем их раздувания паром высокого давления, содержит тончайшую пыль, снижающую качество МШ, а также поглощает влагу, что ухудшает теплоизоляционные свойства МШ. Для получения устойчивой к воздействию воды гидрофобной МШ предлагается в струю пара, раздувающего силикатный расплав, вводить гидрофобный замасливатель (ГЗ), содержащий термореактивную смолу, минер. масло и нерастворимое в воде воскообразное в-во. Этот ГЗ вводится в пар в две стадии: сначала подается диспергированная в воде смола, а затем смесь масла с воскообразным в-вом; ГЗ наносится на волокна МШ при повышенной т-ре вскоре после их формования из расплава. В качестве термореактивных смол могут применяться фенолформальдегидные, мочевиноформальдегидные, меламиноформальдегидные, алкилированные мочевиноальдегидные и меламиноальдегидные, тиоальдегидные смолы, глиоксаль и т. п. В целях ускорения отверждения смол к ним добавляется катализатор. Для ГЗ применяются высоковязкие минер. масла с т. воспл. $>205°$, химически инертные в условиях их применения; наиболее подходящими для этой цели являются насыщ. углеводороды, получаемые на основе парафина; основное назначение масла сводится к осаждению пыли, образующейся при формовании МШ. В качестве водостойкого компонента применяются любой ГЗ: животный, растительный или минер. воск, а также синтетич. воскообразные в-ва; вместо них предпочитают применять нерастворимые в воде мыла, образованные из жирных к-т и тяжелых металлов, напр. стеарат цинка. ГЗ представляет собой смесь, содержащую (в вес. %): колл. в-ва 1—10, поливинилацетата 1—10, воска 3—25 и воды, добавляемой до 100%. Описывается процесс взаимодействия МШ с ГЗ и его отдельными компонентами. Приведен перечень патентов, опубликованных по данному вопросу в 1933—1943 гг. С. Иофе

12564 П. **Способ нанесения металического покрытия на поверхность стекла. Бош** (Method of forming a coating of metal on glass. Bosch Carl) [Fox, Wells and Co.]. Пат. США 2717840, 13.09.55

Поверхность стекла предварительно очищается для удаления жира, углеводородов, и галоидсодержащих соединений; на очищ. поверхность стекла наносится р-р силиката щел. металла, а затем сплав из группы In и сплавов In с Sn, Pb, Cd, Bi, Zn. Сплав распределяется по всей поверхности стекла с образованием металлич. покрытия. И. Михайлова

12565 П. **Производство искусственных самоцветов. Иимори** (裝飾石の合成製造法.飯盛里安). Япон. пат. 88, 17.01.55

Исходными материалами являются кварц, полевой шпат, глинозем, известняк, соединения Zn, карбонаты щел. металлов, Ba и Mg; минерализаторами служат борная к-та, бура, плавиковый шпат, фториды Mg, Al и щел. металлов, криолит, фторосиликаты, сульфиды щел. металлов, калийная селитра или поваренная соль. В качестве компонентов, повышающих светопреломляемость искусств. самоцветов, применяются окиси Be, редкоземельных элементов, Zr, Th или Pb, фосфаты Mg, Ca и щел. металлов. Шихта, составленная из нескольких компонентов, сплавляется при 1150—1450°. Твердость искусств. самоцветов 5,5—6,0 по шкале Мооса; уд. в. 2,72; показатель преломления 1,525. С. Иофе

12566 П. **Ванная стекловаренная печь с промежуточной стенкой, служащей порогом. Арбейт,**

Ла-Бюрт (Vannugn för glasframställning med tröskelbildande mellanvägg. Arbeit P., La Burthe P.) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Швед. пат. 149771, 26.04.55

Ванная стекловаренная печь, состоящая из двух бассейнов, разделенных промежуточной стенкой, отличается тем, что часть стенки, образующая порог, состоит из угольных, преимущественно графитовых, брусьев. К. Герцфельд

12567 П. **Усовершенствование машин для прессования стеклянных изделий** (Perfectionnements aux machines pour le moulage sous pression d'objets en verre) [Soc. Verreries Charbonneaux). Франц. пат. 1099104, 16.07.55 [Verres et refract, 1956, 10, № 1, 18—19 (франц.)]

Предлагается конструкция пресса для формования стеклянных изоляторов с внутренней винтовой нарезкой. С. Иофе

12568 П. **Вставки для форм в механизированном производстве полых стеклянных изделий** (Körper zur Herstellung von Behälterglas auf vollautomatische Art) [Firma C. Conradty]. Пат. ГДР 10222, 19.08.55

В целях предохранения металлич. форм от преждевременного износа и для улучшения качества полых стеклянных изделий предлагается помещать внутри металлич. форм сменные вставки из угля, графита, электрографита или смеси этих в-в. Материал вставок должен обладать следующими свойствами: теплопроводность ~80 *ккал/м·час·град*, твердость по Бринеллю $H_B \geqslant 30$, прочность на растяжение $\geqslant 300$ *кг/см²*, устойчивость к окислению при т-ре $\geqslant 800°$. Сменные вставки могут состоять из отдельных частей, изготовляемых из различных материалов. С. Иофе

12569 П. **Способ удаления твердых налетов с металлических форм для выработки стекла. Буржо** (Sätt att avlägsna fasta beläggningar, som häfta vid metallformar för glasframställning. Bourgeaux M. M. E.) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Швед. пат. 151581, 20.09.55

Способ удаления твердых налетов с металлич. форм при выработке стекла отличается тем, что налеты удаляют действием ультразвуковых колебаний частотой 16 000—50 000 кол/сек, передаваемых через жидкость, в которую погружена металлич. форма, причем энергия колебаний должна быть $\geqslant 2$ *вт/см²* активной поверхности генератора колебаний. К. Герцфельд

12570 П. **Метод и аппаратура для окончательной отделки стеклянных колб. Хассид, Мальдер** (Method of and apparatus for the finishing of glass and like bulbs. Hassid M. A., Malder K. H.) [Dema Glass, Ltd]. Англ. пат. 732771, 29.06.55

С машины для обработки стеклянных колб (К) с внешним и внутренним покрытиями К поступают на конвейер, где они устанавливаются для промывки внутренней поверхности, заливки р-ром соли Ag и восстановителем. Вся последующая обработка К на конвейере механизирована. При помощи кулачкового механизма К встряхиваются перед удалением р-ра Ag. Жидкость нагнетается внутрь К при помощи насоса, обеспечивающего вертикальное направление струи. М. Степанова

12571 П. **Способ повышения кислотоустойчивости стекловидного красителя. Андрюс, Меррей** (Method of improving acid resistance of glass color. Andrews Ray, Murray Robert S.) [B. F. Drakenfield & Co.]. Пат. США 2724662, 22.11.55

Способ повышения кислотоустойчивости стекловидного содержащего свинец красителя заключается в том, что он наносится на керамич. изделие, с которым он может сплавиться. Изделие с нанесенным на него красителем нагревается до т-ры сплавления последнего, после чего краситель становится столь текучим, что он распространяется на всю покрытую поверхность изделия в атмосфере, содержащей не менее 5% водяного пара. И. Михайлова

См. также: Опред. однородности стекольных и эмалевых шихт 12001. Опред. Na в стекле 12037, Al 12057, Al и Fe 12128

Керамика

Редакторы *П. П. Будников, С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

12572. **Отчет о поездке в США для ознакомления с керамической промышленностью. Розенталь** (Report on a study trip to the U. S. A. in the field of ceramics. Rosenthal B.), Bull. Ceram. Res. Ass., 1955, № 7, 5 (иврит.; рез. англ.)

12573. **Об организации фарфоровой фабрики. Вулькан** (Zur Organisation der Porzellanfabrik Langenthal A.-G. Wulkan F.), Techn. Rundschau, 1956, 48, № 34, 5,7 (нем.)

Описываются процессы, оборудование и организация произ-ва на з-де фирмы Langenthal, выпускающем хозяйственный и технич. фарфор. Г. Масленникова

12574. **Керамическая промышленность Израиля и ее развитие. Коэн** (The ceramic industry in Israel and its development. Cohen K.), Bull. Ceram. Res. Ass., 1954, № 6, 26—33 (иврит.; рез. англ.)

12575. **Производство санитарной керамики в Ю. Африке.** — (Vaal Potteries.—), S. Afric. Ind. and Trade, 1956, June, 29—31 (англ.)

Дается краткое описание произ-ва санитарной керамики на расширенном и реконструированном предприятии Vaal Potteries Ltd с применением литейного конвейера и туннельных печей для обжига изделий. С. Туманов

12576. **Контроль процесса изготовления качественной продукции.**— (Process control for a quality product.—), Ceramic Age, 1956, 67, № 5, 16—18 (англ.)

Дается краткое описание хранения и транспортировки сырых материалов, очистки жирных глин, смешения компонентов, приготовления литейного шликера и отливки санитарных изделий на современном з-де Абингдон (США). С. Туманов

12577. **Определение упругих свойств стекла и тонкой керамики ультразвуковым импульсным методом. Келер Э. К., Козловская Е. И., Носиков О. В.**, Стекло и керамика, 1956, № 5, 7—13

Проведены исследования упругих свойств стекла и тонкокерамич. материалов импульсным ультразвуковым методом, разработанным С. Я. Соколовым, основанным на периодич. посылке коротких ультразвуковых импульсов с последующим приемом их после прохождения заданного расстояния в образце. При измерениях регистрируется время t, необходимое для прохождения ультразвуком пути S, и определяется скорость распространения ультразвука. По соответствующим ф-лам определяются модуль сдвига G, модуль упругости E и коэфф. Пуассона μ. При проведении работы был использован дефектоскоп системы С. Я. Соколова УЗД-12. В качестве образцов служили бруски $30 \times 30 \times 200$ *мм* и $30 \times 30 \times 100$ *мм* и круглые стержни $\varnothing = 20—30$ *мм* и l-500 *мм* из стали У-10 (эталоны), стекла (оконного и оптич.) и керамики (технич. и изоляторного фарфора, радиокерамики). Установлено, что упругие константы исследованных материалов,

определенные ультразвуковым импульсным методом, достаточно близки по своим значениям к известным из литературных источников. Расхождение значений модулей G и E для одного образца колеблется в пределах 1—2,5 % для G и до 4% для E. Различные образцы из одного и того же материала имеют разброс в значениях G 1,2—13,5 % и E 3,0—14,5. При изучении влияния т-ры на упругие свойства керамики и стекла не обнаружено их изменения вплоть до т-ры появления пластич. деформаций. Г. Масленникова

12578. **Влияние аллотропических форм кремнезема в составах каменных изделий. Часть I. Образование волосяных трещин. Рай, Дас** (Effect of allotropic forms of silica on ceramic white ware. Part I. Grazing. Ray R. N., Das S. s.), Indian Ceram., 1956, 3, № 1, 29—42 (англ.)

Изучалось влияние замены кварца (уд. в. 2,65) в составах массы и глазури каменных изделий на SiO_2 с уд. в. 2,45; 2,40; 2,32. Многочисленные образцы подвергались автоклавному опробованию, кольцевому испытанию, определению величины термич. расширения, пористости. Установлено, что параллельно снижению плотности SiO_2 увеличиваются стойкость глазурного покрова к растрескиванию, так, образец с 35 вес. ч. SiO_2 уд. в. 2,34 выдержал большее кол-во циклов автоклавных испытаний. С. Туманов

12579. **Электрокерамика с малыми диэлектрическими потерями. Часть I** (Verlustarme Elektrokeramik. Forschritte in Entwicklung und Herstellung. I. Teil.), Keram. Z., 1955, 7, № 6, 276—280 (нем.)

Обзор. Исследовательские работы по изучению керамич. материалов с низким tg δ: кордиеритовых, стеатитовых, цирконовых и волластонитовых. Рассматриваются их составы, действие добавок на свойства готового продукта, влияние технологич. факторов (тонины помола и предварительного обжига), приводятся т-ры обжига, электрич. и физ. свойства. Г. Масленникова

12580. **Изучение микроструктуры керамики титаната бария. Кулчар** (A microstructure study of barium titanate ceramics. Kulcsar Frank), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 1, 13—17 (англ.)

Образцы приготовлялись с помощью обычной керамич. технологии и имели состав: $BaTiO_3$, $BaTiO_3$ с избытком TiO_2, $BaTiO_3$ с избытком BaO и $BaTiO_3$ с добавкой $CaTiO_3$. Т-ра обжига составляла 1460—1555°, атмосфера при обжиге в некоторых случаях была окислительной, в некоторых случаях — восстановительной. Образцы полировались, фотографировались при увеличении до 2000, затем протравливались и опять фотографировались. Полирование производилось сначала с помощью наждачной бумаги и керосина, а затем с использованием алмазной пасты и керосина. Для травления использовалась смесь р-ров HCl и HF (в большинстве случаев смесь имела состав: несколько капель 48%-ного р-ра HF на 100 *мл* 5%-ного р-ра HCl). Фотографии образцов до травления позволяют наблюдать микропористость и наличие других фаз. На фотографиях протравленных образцов можно видеть доменную структуру, форму и размеры кристаллич. зерен, наличие других фаз. В результате более слабого действия травителя на $BaTi_3O_7$ и $BaTiO_3$, имеющий гексагональную структуру, в некоторых образцах были обнаружены эти фазы. Н. Крайник

12581. **Усовершенствованный диэлектрик, разработанный Бюро стандартов США.** — (Improved piezoelectrics developed by Bureau of Standards.—), Ceramic Age, 1955, 66, № 4, 30—31 (англ.)

Для замены титаната Ва, применение которого ограничено его низким температурным интервалом (20—100°), разработана новая керамика с высокими пьезоэлектрич. свойствами на основе титаната Pb (I) и цирконата Pb II. Оптимальная композиция имеет состав: 45% I и 55% II. Точка Кюри этого материала 340° и значитель но выше точки Кюри титаната Ва 120°. Высокая точка Кюри значительно расширяет температурную область использования этой керамики в качестве преобразователей для различных целей. I—II имеет коэфф. радиальной связи больше, чем 0,3 при 275°, и пьезоэлектрич. модуль g_{31} равен $11,7 \times 10^3$ *вм/ньютон*. Композиция состава 47,25% I, 22,75% II и 30 % окиси Sn — окиси Pb имеет наиболее высокий пьезоэлектрич. модуль d_{31} 74×10^{12} *к/ньютон*. Высокое значение модуля позволяет использовать этот материал в качестве источника или генератора механич. колебаний. Г. Масленникова

12582. **Устройство для изучения диэлектрических свойств твердого тела. Гаррис, Василос, Бретвилл** (Sample holder for the determination of dielectric properties of solids. Harris E. D., Vasilos T., Bretteville A. P. de, Jr.), Amer. Ceram. Soc. Bull. 1955, 34, № 10, 332—333 (англ.)

Описывается устройство для одновременного определения диэлектрич. проницаемости ε, тангенса угла диэлектрич. потерь $tg\delta$ и зависимости поляризации от напряженности переменного электрич. поля при наложении переменного и постоянного электрич. поля с напряжением между электродами до 1000 *в* в интервале т-р от —180 до 200°. Устройство особенно рекомендуется для изучения свойств сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков, которые имеют фазовые переходы в этой области т-р. Образец помещается в латунную камеру, которая присоединяется к насосу, создающему предварительный вакуум, или наполняется предварительно просушенным инертным газом. Электродами служат медный посеребренный цилиндр и Cu-стержень, оканчивающийся посеребренной полусферой, который прижимается пружиной к образцу. Нагревание образца производится с помощью электрич. нагревателя, помещенного внутрь камеры; охлаждение — путем погружения камеры в дьюар с жидким азотом. Скорость изменения т-ры может регулироваться изменением силы тока нагревателя, глубиной погружения камеры в дьюар и изменением давления газа внутри камеры. Т-ра измеряется термопарой, один спай которой вмонтирован в электрод на расстоянии 0,75 *мм* от поверхности образца. В соединении с мостом, измеряющим емкость и tg δ, нулевым индикатором которого служит осциллограф, включенный через усилитель, устройство позволяет измерять емкость с точностью $\pm 1.10^{-2}$ *пф* и tg δ с точностью $\pm 1.10^{-4}$. Межэлектродная емкость вместе с емкостью вводов не превышает 5 *пф*. Н. Крайник

12583. **Роль доменных процессов в поликристаллическом титанате бария. Мак-Куорри** (Role of domain processes in polycrystalline barium titanate. McQuarrie Malcolm), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 2, 54—59 (англ.)

Рассматривается теория магнитных доменов под углом зрения ее сравнения с сегнетоэлектрич. явлениями. Суммируются имеющиеся данные о доменных процессах в титанате Ва и делается попытка использовать эти данные для объяснения механизма некоторых электрич. процессов в титанате Ва. При этом предполагается, что начальная диэлектрич. проницаемость материала (при малом переменном поле) обусловлена главным образом индуцированной поляризацией и, в некоторой степени (~20%), движением в направлении поля 90°-ных доменных стенок; последнее обстоятельство является главной причиной наличия диэлектрич. потерь при 1000 *гц*. Процесс поляризации для придания материалам пьезоэлектрич. активности представляется как смещение 180°-ных доменных стенок в направлении поля, сопровождаемое временным движением 90°-ных доменных стенок. Процесс старения трактуется как по-

степенное возвращение 90°-ных доменных стенок в прежнее (до поляризации) положение. А. Черепанов

12584. **Влияние нагрева на диэлектрические свойства керамических материалов. I.—** (Effect of heat on the dielectric properties of ceramics. A survey of recent experiments. I.—), Ceramics, 1955, 7, № 73, 33—35 (англ.)

Излагаются результаты некоторых исследований влияния стекловидной фазы на диэлектрич. свойства керамич. материалов. Для исследования было взято стекло, при зарухании которого образуется метатанталат Na. Изучена скорость роста кристаллов метантalaта Na и измерена диэлектрич. проницаемость материала в интервале т-р 25—500°. Установлено, что скорость роста кристаллов зависит от вязкости стекла, степени его переохлаждения, от т-ры ликвидуса и кол-ва материала, способного кристаллизоваться. Скорость роста кристаллов R может быть выражена ур-нием $R = K(1/\eta)^2 (T_л - T)$, где K — константа, η — вязкость, $T_л$ — т-ра ликвидуса, T — т-ра опыта, $(T_л - T)$ — степень переохлаждения. Ур-ние оказалось также применимым для оценки скорости роста кристаллов в натриево-известковых силикатных стеклах. Рассмотрены факторы, влияющие на диэлектрич. потери керамич. материалов и стекол (присутствие щел. ионов, т-ра, вязкость, дефекты в кристаллич. структуре и др.). Изучена зависимость величины электрич. сопротивления натриево-силикатного стекла от продолжительности отжига при 580°. Измерено электрич. сопротивление для стеклообразных и кристаллич. кварца и полевого шпата: кристалл $3{,}3 \cdot 10^3$ *Мом*, стекло $7{,}0 \cdot 10^{-2}$*Мом*. Кратко изложены результаты влияния щелочей на диэлектрич. свойства фарфора и влияние термообработки титансодержащей керамики на ее свойства. А. Борисенко

12585. **Зависимость диэлектрических свойств керамики $BaTiO_3$ на высокой частоте от технологии приготовления образцов. Ежевский, Пех** (Dependence of the dielectric properties of ceramic $BaTiO_3$ for high frequency currents on the technology of the preparation of samples. Jeżewski M., Piech T.), Acta phys. polon., 1955, 14, № 5, 395—405 (англ.; рез. русс.)

С помощью обычной керамич. технологии приготовлено 4 группы образцов $BaTiO_3$ (A, B, C, D). Каждая последующая получена из предыдущей путем размельчения, прессовки и повторного обжига при т-ре~1350°. Выдержка образцов A, B, C при максим. т-ре составляла 4 часа, образцов D — 8 час., общее время нахождения в печи образцов A, B, C равнялось 18 час., D — 130 час. Абс. пористость составляла (в %): образцов A 61, B 20, C 19, D 11,7. Измерения диэлектрич. проницаемости ε и коэфф. диэлектрич. потерь $tg\,\delta$ проводилось резонансным методом на частоте 5 *Мгц* на специально разработанном приборе. Максим. ε образцов D в 2 раза больше, чем у образцов B и C, достигает 8000, и образцов B в 10 раз больше, чем A. Максим. ε образцов B и C мало отличается. $tg\delta$ проходит через минимум в области т-р 70° и затем через максимум при т-ре, несколько меньшей т-ры Кюри. У образцов D максимум лежит ближе к т-ре Кюри, чем у образцов A. Н. Крайник

12586. **Пьезоэлектрическая керамика. Смит** (Piezoelectric ceramics. Smith Paul L.), Prod. Engng, 1954, 25, № 10, 161—165 (англ.)

Пьезоэлектрическая керамика на основе титаната Ba (I) готовится с помощью обычной керамич. технологии. Может быть использована техника простого литья, литья с центрифугированием, выдавливания, но наиболее воспроизводимые результаты получаются при применении сухого прессования (давл. 200 *кг/см²*). Т-ра обжига составляет ~1400° с выдержкой 2 часа. Электроды наносятся электролитически, напылением или вжиганием серебряной пасты. Затем образцы поляризуются электрич. полем ~ 20 *кв/см* при комнатной т-ре в течение 20—30 мин. или в более низких полях с нагревом до 130° и охлаждением в поле. Образцы могут иметь различную форму и размеры. Пьезоэлектрич. керамика характеризуется компонентами пьезомодуля d (заряд на единицу площади, производимый единичным усилием) или g (разность потенциалов на единицу толщины, производимая единичным усилием), а также коэфф. электромеханич. связи K (корень квадратный из отношения полученной мощности к мощности затраченной). Для применения в акустике необходимо знать значения двух компонент пьезоконстант. При комнатной т-ре пьезоконстанты I имеют следующие значения: $d_{33} = 190 \cdot 10^{-12}$ (*к/ньютон*); $g_{33} = 0{,}013$ (*вм/ньютон/м*); $K_{33} = 0{,}5$; $d_{31} = 78{,}10^{-12}$; *к/ньютон*); $g_{31} = 0{,}005$ (*вм/ньютон*); $K_{31} = 0{,}22$. В I, кроме фазового перехода при 120°, при которой пьезоэффект исчезает, наблюдается переход при 10°. Для увеличения стабильности к I добавляют небольшие кол-ва $CaTiO_3$ или $PbTiO_3$. Пьезокерамика применяется в фонографах, микрофонах, гидрофонах, акселерометрах, в ультразвуковых излучателях и приемниках и т. д. Ультразвуковая энергия используется для эмульгирования жидкостей, стимулирования или подавления развития бактерий, смешивания красок, ускорения хим. р-ций и т. д. Н. Крайник

12587. **Ферроэлектрические керамические материалы. Херспинг** (Ferroelektrische keramische Werkstoffe. Hersping Alfons), Elektrotechn. Z., 1956, A77, № 2, 53—58 (нем.)

Рассматриваются основные свойства ферроэлектрич. керамич. материалов, главным представителем которых является $BaTiO_3$. Эти материалы как диэлектрики с высокой диэлектрич. постоянной ε имеют большое значение для конденсаторов в тех случаях, когда наряду с стабильностью ε и допустимыми диэлектрич. потерями выдвигается требование высокого значения емкости конденсаторов малых габаритов. Широкому применению этих материалов противостоят такие свойства, связанные с ферроэлектрич. явлениями, как зависимость ε от т-ры и равномерности поля, изменение ε от времени (старение), относительно высокие потери и недостаточный пьезоэлектрич. эффект. Указывается, что исследовательские работы по $BaTiO_3$ направлены на повышение стабильности его электрич. характеристик. Приводятся данные по изменению температурной зависимости ε смешанных титанатов состава: (BaPb) $(TiSn)O_3$, $BaTiO_3$—$CaTiO_3$—$SrTiO_3$, $BaTiO_3$—$CaTiO_3$—$BaZrO_3$—$CaZrO_3$, крупно- и тонкокристаллич. $BaTiO_3$, а также данные по изменению т-ры Кюри и старения диэлектриков в зависимости от состава. Улучшение свойств ферромагнитных керамич. материалов может быть достигнуто путем использования новых материальных и структурных видов. Г. Масленникова

12588. **Приготовление и свойства керамических постоянных магнитов. Гордон** (Preparation and properties of a ceramic permanent magnet. Gordon Irwin), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 5, 173—175; Ceramics, 1956, 8, № 89, 112—114, 117 (англ.)

Среди синтетич. материалов особый интерес представляют соединения общей ф-лы $xFe_{12}O_{19}$ (где x могут быть Ba, Sr или Pb), обладающие свойствами постоянных магнитов. Следовательно, наряду с магнитномягкими керамич. материалами, типичным представителем которых является марганцово-цинковый феррит, имеется группа магнитножестких материалов, среди которых особого упоминания заслуживает гексаферрит бария $BaFe_{12}O_{19}$. Основное отличие $BaFe_{12}O_{19}$ от магнитомягких материалов заключается в их кристаллич.

структуре: ферриты имеют куб. структуру, $BaFe_{12}O_{19}$— гексагональную. Магнитная анизотропия, характерная для гексагональных кристаллич. решеток, обусловливает наличие свойств постоянного магнита у $BaFe_{12}O_{19}$. Остаточный магнетизм зависит от плотности материала. $BaFe_{12}O_9$ был получен обжигом: 1) прессовок из смеси исходных окислов; 2) прессовок из предварительно прокаленной и тонкоизмельченной смеси окислов того же состава; 3) прессовок, в которых во время прессования и спекания производилась ориентация частиц с помощью постоянного магнитного поля. Материал, полученный по 3-му способу, отличается наименьшей коэрцитивной силой и наибольшим остаточным магнетизмом. Материалы синтезировались из карбоната бария и окиси железа методами обычной керамич. технологии. Размер частиц после помола доводился до 0,5—1,0 μ. Масса замешивалась на органич. связке, прессование велось под давл. 800—1600 кг/см², термообработка велась при 1225°. Время обжига составляло немногим больше 1 часа. Синтезируя материалы с желаемой коэрцитивной силой и остаточным магнетизмом, можно получать образцы с высокой магнитной энергией. А. Борисенко

12589. **Применение керамических материалов в ядерных энергетических установках.** Мак-Крейт, Соуман (Ceramics for nuclear power applications. McCreight L. R., Sowman H. G.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 5, 176—179 (англ.) Обзор. См. также РЖХим, 1954, 47025. А. Борисенко

12590. **Керметы для применения при высоких температурах.** Нортон (Cermets... for high-temperature service. Norton J. T.), Mech. Engng, 1956, 78, № 4, 319—322. Mach. Design, 1956, 28, № 8, 143—146, 148 (англ.)

Рассматриваются свойства и области применения при высоких т-рах изделий из керметов (I). Наиболее распространены I на основе карбида Ti, связанного металлич. связкой. Содержание связки обычно берется 50 вес. %. В качестве связки рекомендуется применять Ni-Co-Cr-сплав, содержащий 3 ч. Ni, 1 ч. Co и 1 ч. Cr по весу. При комнатных т-рах увеличение содержания связки с 30 до 60% увеличивает прочность как при растяжении, так и изгибе. При высоких т-рах (напр., 1000°) наибольшую прочность при растяжении имеют I, содержащие миним. процент связки (30%). Изучение свойств боридов переходных металлов показывает, что на их основе могут быть также получены I с удовлетворительными свойствами. Представляют наибольший интерес I на основе боридов Zr и Cr, которые известны под названием «боролит». I на основе борида Zr имеют удовлетворительную прочность при т-ре ~1100°. При этих т-рах их устойчивость против окисления такова, что они могут служить 200 час. без разрушения. Сопротивляемость против окисления I на основе борида Cr еще выше. Особый класс I составляют I на основе окислов металлов, связанных металлич. связкой. Некоторое распространение из I этого класса получили I из смеси 30% Al_2O_3 с 70% Cr (по весу). Изделия из I этого состава имеют высокую устойчивость против окисления при т-рах ~1200° и удовлетворительную механич. прочность, однако механич. прочность их ниже, чем у I на основе карбида Ti. Разрабатываются также I на основе интерметаллидов, напр. на основе NiAl, $MoSi_2$, Cr_2Ti и др. С. Тресвятский

12591. **Улучшенные методы нанесения керметов.** Лорант (Cermets. Details of some improved application methods. Lorant Michael), Sheet Metal Inds, 1956, 33, № 348, 247—249 (англ.)

Рассматриваются методы нанесения предохранительных покрытий (ПП) на металлич. изделия. Для приготовления ПП рекомендуется применять смеси Cr-B-Ni-порошка с керамич. фриттой и глиной. ПП такого состава, нанесенные на металл, после обжига обладают отличной термич. устойчивостью и достаточно упруги. Для нанесения ПП рекомендуется следующий состав (в вес. ч.): Cr-B-Ni-порошок 18, фритта № 332 в порошке 2, глина, применяемая при эмалировании, 1, вода 5. При нанесении ПП толщиной 0,1—0,17 мм смесь необходимо размалывать 1 час, а для нанесения ПП<0,1 мм— 17 час. Уд. вес эмалевого шликера после размола должен быть соответственно 3,25 и 2,60 г/см³. Обжиг нанесенных покрытий должен производиться при 1038 — 1150° с выдержкой до 2 мин. При нанесении ПП на жаропрочные сплавы обжиг ПП может производиться в среде воздуха, а при нанесении на легко окисляющиеся металлы, напр. Mo или Fe,— в защитной газовой среде. ПП этого типа удовлетворительно защищают низколегированную сталь от окисления в течение 800 час. при 815°. С. Тресвятский

12592. **Эффективные материалы для строек Москвы.** Дикерман Н., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 7, 6—9

Помимо увеличения продукции обычных стройматериалов, в шестой пятилетке предстоит освоить произ-во новых эффективных изделий, позволяющих осуществить индустриализацию строительных работ. 40% продукции кирпичных з-дов Главмосстройматериалов в период 1956—1960 гг. будет использовано в виде крупных кирпичных блоков. Началось изготовление стеновых и простеночных крупных блоков из кирпича, а также фундаментальных блоков для стен подвалов. Для облицовки этих блоков предполагается использовать главным образом лицевой кирпич, а также белую керамику, семищелевые камни, малогабаритную плитку и т. д. Произ-во лицевого кирпича достигнет в 1960 г. 20% общего выпуска кирпича. Предвидится также выпуск цветного и офактуренного кирпича. Развивается произ-во легких бетонных заполнителей: освоено произ-во керамзитгравия (об. в. 0,7—0,8) во вращающейся печи. Разрабатывается новый материал — глинопеностекло из подмосковных глин с добавкой болотной руды с об. в. 0,35—0,40, теплопроводностью 0,08—0,09, сопротивлением сжатию 100—110 кг/см² и легко распиливающийся. Для более широкого внедрения пеностекла в строительство для его произ-ва приспособляется кирпичеобжигательная туннельная печь с применением разборных керамич. форм. Созданы новые типы перегородочных плит из двух листов органич. сухой штукатурки с внутренними древесноволокнистыми прокладками высотой 4 мм, образующие ячейки в виде сот. Начато произ-во двухребристых корытообразных гипсовых плит с воздушной прослойкой. С глазурованными облицовочными плитками начинают конкурировать более дешевые крашеные эмалированные асбестофанерные и древесноволокнистые плитки. Вместе с этим стали выпускаться глазурованные плитки толщиной 3.8—4.0 мм, что повлекло удешевление их продукции на 10—15%. А. Говоров

12593. **Влияние распределения пустот в керамических изделиях на их морозостойкость.** Бергман (Der Einfluß der Hohlraumverteilung in keramischen Erzeugnissen auf deren Frostbeständigkeit. Bergmann K.), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 8, 253—262 (нем.)

Морозостойкость (М) кирпича и черепицы зависит от характера распределения пор в черепке, их размеров и строения. Эти факторы не могут быть определены по водопоглощению, поэтому коэфф. М (КМ) не может служить критерием М, тем более, что КМ при замораживании (З) изменяется. Характер изменения КМ после З также не отражает М. Хорошая М может быть как у образцов с повышающимся при З КМ, так и с понижающимся и неизменным. Морозостойкой можно считать черепицу, КМ которой после З ⩽0,9. При оценке М

по КМ после З необходимо принимать во внимание структуру черепка. Ангобированная черепица более морозостойка, чем простая, даже в тех случаях, когда ее черепок имеет более высокое водопоглощение. Если пористость ангобированной черепицы очень велика, то при З ангоб скалывается. Кирпич ручной формовки более морозостоек, чем машинной, так как 1-й имеет замкнутые поры, в 2-й — соединенные друг с другом каналы. Черепица, изготовленная на лентпрессе, имеет однородную структуру, различие между размерами пор и капилляров невелико, но строение основного тела ее плотнее, чем шипа. При З происходит растрескивание в месте перехода. М черепицы зависит от дисперсности. Черепица, изготовленная из глины с большим содержанием частиц размером 2—20 μ, неморозостойка. Невелика М слабо обожженных изделий. Введение в глину выгорающих добавок улучшает М. На стеклянных моделях изучался механизм заполнения водой пор и капилляров разной формы и влияние степени заполнения на их растрескивание при З. Приведены микрофотографии тонких шлифов черепицы с разной структурой до и после З. Т. Ряховская

12594. **Двухгодичный опыт наблюдения за качеством стенового кирпича в связи с рекламациями.** М а к (Erfahrungen anläßlich Mauerziegelreklamationen in 2 Jahren der Güteüberwachung. M a a c k P a u l), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 13, 491—495 (нем.)

Почти во всех случаях рекламаций кирпичные стены промокали из-за неправильного подбора р-ра для кладки и расшивки швов. Предлагается классифицировать стеновой кирпич по абс. водопоглощению (в *г* на 1 шт. кирпича), подобрать к каждому типу свой р-р и издать точные инструкции по изготовлению каждого типа стенового кирпича. И. Мушлин

12595. **Строительный кирпич. Гранж** (La brique pleine élément de construction. G r a n g e P.), Terre cuite, 1954, № 29, 27—32 (франц.)

Проведено сравнительное определение пористости и прочности 73 партий нормального и пустотелого (дырчатого, средняя пустотность 30 %) строительного кирпича (СК) французских з-дов, изготовленного способами: а) полусухого прессования (7 партий); б) пластич. формования на вертикальных глиномялках (10 партий); в) на ленточных прессах (26 партий нормального кирпича и 30 партий дырчатого). По французским нормам AFNORP 13-301 СК должен обладать следующими свойствами: пористость < 18%, предел прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$ в *кг/см*²): класс А в среднем 350, но не < 250, класс В соответственно 250 и 125, класс С 125 и 60, класс Д 60 и 40, пустотелого кирпича класса В 200; размеры СК 220 × 110 × 60 *мм*. Средние значения пористости СК составляли: полусухого прессования 12.5%, пластич. (на вертикальных глиномялках) 13,7% и пустотелого кирпича пластич. формования 11.8%; лишь некоторые партии СК из областей Средиземноморского района и Эльзаса имели пористость 20—30% за счет повышенного содержания в сырье CaO. $\sigma_{сж}$ оказался равным (в *кг/см*²): СК полусухого прессования 227; пластич. прессования: на вертикальной глиномялке 230, на лентпрессе 323, а пустотелого (за вычетом влияния пустот) 320. Был изучен также разброс значений $m = (\sigma_{сж\ макс} - \sigma_{сж\ мин}) / \sigma_{сж\ средн}$. Коэфф. *m* колебался в пределах 0,21—1,19, т. е. был весьма высоким; для СК из ленточного пресса *m* оказался равным 0,46—0,51, что свидетельствует о преимуществе этого вида произ-ва СК во Франции. Хороший контроль произ-ва на всех стадиях должен привести к уменьшению коэфф. *m* для СК, изготовленного по всем способам произ-ва. С. Глебов

12596. **Сушка строительного кирпича. Нилсон** (The drying of building bricks. N e i l s o n J. F.), Clay Prod. J. Australia, 1954, 21, № 8, 7—9, 11, 13, 15, 17 (англ.)

12597. **Сушка — узкое место при производстве кирпича.** Б е р г м а н (Die Trocknung — ein Engpaß der Ziegelindustrie. B e r g m a n n K.), Ziegelindustrie, 1954, 7, № 17, 684—689 (нем.)

12598. **Сухое прессование и обжиг в туннельной печи.** Б е н д а (Trockenpressung und Brennen im Tunnelofen. B e n d a L.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1955, 88, № 8, 165—169 (нем.)

Отмечается недостаточное использование туннельных печей в произ-ве строительной керамики в ГДР. Рекомендуется применение метода полусухого прессования как наиболее экономичного. Н. Фельдман

12599. **Обжиг кирпича, сформованного с выгорающими добавками.** М а т ь я ш о в с к и й - Ж о л н а и (Das Brennen von Ziegeln mit eingeformten Brennstoff. M a t t y a s o v s k y-Z s o l n a y T h o m a s), Epitöanyag, 1955, 7, № 5, 172—181 (венг.); Silikattechnik, 1956, 7, № 1, 23—26 (нем.)

Указывается на преимущества введения в кирпич выгорающих добавок. В качестве добавок пригодны угольная пыль, зола паровозов и ТЭЦ, котельный шлак, коксик, шлак печей, древесные опилки, пеньковая и льняная труха, лен, а также рисовая шелуха. Приводятся способы приготовления, дозировки и замешивания заполнителей. Разбираются процессы, протекающие при обжиге материалов с высоким содержанием $CaCO_3$ и Fe. Д. Пюшпеки

12600. **Отопление с помощью механических стокеров в керамической промышленности.** К е р т и с, А н с т и (Mechanical stoker firing for the clay industry. C u r t i s W. J., A n s t e e J.), Claycraft, 1955, 28, № 5, 310—315 (англ.)

Доклад на заседании сотрудников филиала Института керамич. технологии по вопросам экономики топлива, размещения стокеров, тяги, регулировки, безопасности и возможности применения подовых наборов. Указываются причины введения автоматич. стокеров с нижним питанием и описывается принцип их действия. Задавшись максим. т-рой и подъемом ее, определяют нужное число стокеров. Их кол-во предлагается в зависимости от внутреннего диаметра кольцевых печей. Механизмы выгодно располагать по периферии на одинаковом расстоянии, вблизи проемов. Реторты лучше всего помещать внутри печной стены. Приспособление для загрузки находится на одном уровне с кирпичной регенераторной решеткой или немного ниже ее (~150 *мм*). Приводится таблица, иллюстрирующая порядок подачи топлива в печь с 5 трехскоростными стокерами, обжигающую за 108,5 час. 19 *т* товара при расходе угля 9,8 *т*. Практикуется систематич. покрытие механизма антикоррозионной краской. На случай попадания в стокер инородных тел на нем должны иметься сигнальные средства (колокол, красная лампа). Рекомендуется применение особого устройства при перегрузке мотора. Предохранители должны быть поставлены на стартере мотора, в регулировочных контурах и переключателях времени. На примере 2 кольцевых печей с внутренним диам. 8 и 7 *м*, с 5 и 9 стокерами соответственно экономия топлива при стокерном питании достигает 20—30%. Ввиду разбора многих стен-мешков, оказывающихся лишними при употреблении стокеров, вместимость печи увеличивается на 30%. Указывается, что экономично пользоваться особыми подовыми наборами, состоящими из реторты, фурм, подовых плит, ретортной и топливной труб, воздухопровода конца реторты и очистительных люков. Стокеры, помимо употребления в печах, применяются также при сушке товара на горячем поду (где экономия топлива доходит до 40%), а также при котлах. В. Роговцев

12601. **Производительность и экономичность в производстве кирпича. В е й с б а р т** (Produktivität und Wirtschaftlichkeit in der Ziegelindustrie. W e i s s b a r t h K a u f m a n n F.), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 13, 509—511 (нем.)
В ФРГ с 1949 по 1955 г. произ-во кирпича увеличилось на 70%, так как свыше половины всех кирпичных з-дов переведено на круглогодовую работу. Произ-во черепицы уменьшилось. И. Мушлин

12602. **Прессование черепицы. Способ противодействия прилипанию к верхней полуформе. Б е л ь о л ь** (Le pressage des tuiles: un remède au collage sur le moule supérieur. B e l l i o l C h.), Terre cuite, 1954, № 29, 23—26 (франц.)
При формовке крепких масс в чугунных закрытых формах (Ф) наблюдаются 2 существенных недостатка: 1) плоская и смазанная лепешка скользит в направлении передней части нижней Ф, черепица получается со слишком толстым заусенцем в передней части, в то время как для задней части Ф иногда не хватает глины; 2) лепешка прилипает к верхней части Ф, что может привести даже к блокированию пресса. Для борьбы с этими недостатками в передней части Ф с помощью гаек закрепляются 3 шипа в виде ласточкина хвоста длиною 32 *мм* с квадратным сечением 16 × 16 *мм*, в верхней части Ф устраиваются соответствующие гнезда для обеспечения нормальной сборки. При этом лепешка хорошо центрируется, а при разъеме черепица остается в нижней Ф, не прилипая к верхней, благодаря образованию вокруг нее удерживающего глинистого фланца, не препятствующего, однако, разъему Ф. Л. Даугач

12603. **Глиномешалка с паровым обогревом. Х ю б н е р** (Der dampfbeheizte Maukmischer. H ü b n e r F r i t z), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 12, 438—440 (нем.)
Паровая обработка глин способствует лучшей гомогенизации в процессе перемешивания. Описываются преимущества глиномешалки с паровым обогревом (пат. ФРГ 942015), состоящей из цилиндрич. сосуда с медленно вращающимся дном и шнековым выгрузочным устройством. Поступающая из бегунов в цилиндрич. сосуд глина с помощью пара транспортируется сверху вниз по вращающемуся спиральному многоярусному сетчатому основанию. При введении в цилиндрич. сосуд теплого воздуха мешалка может быть использована для сушки глины. Е. Штейн

12604. **Опыт по эксплуатации энергетических установок на кирпичных и керамических заводах в период сильных морозов прошлой зимы. С т р ш и б р н ы й** (Zkušenosti s provozem energetických zařízení cihlářských a keramických závodů v období mimořádných mrazů uplynulé zimy. S t ř í b r n ý A.), Stavivo, 1956, **34**, № 9, 324—325 (чеш.; рез. русс., нем.)

12605. **Механизация на плиточных заводах National Tile and Manufacturing Co, Anderson, Ind.**—(They've mechanized at national tile.—), Ceramic Ind., 1955, **65**, № 6, 68—70 (англ.)

12606. **Реконструкция кирпичных заводов. В е р н и к к е** (Die Rekonstruktion der Ziegelwerke. W e r n i c k e H a n s), Silikattechnik, 1956, **7**, № 9, 363—368 (нем.; рез. русс., англ.)

12607. **Проблемы качества при производстве огнеупоров. М а т и б а** (Qualitäts- und Qualitätenprobleme in der Feuerfest-Industrie. M a t i b a R i c h a r d), Silikattechnik, 1954, **5**, № 3, 114—115 (нем.)

12608. **Использование сульфидов в качестве огнеупорных материалов. П и к о н, Ф л а о** (L'utilisation des sulfures comme matériaux réfractaires. P i c o n M., F l a h a u t J.), Colloq. nat. Centre nat. rech. scient., 1955, № 10, 147—152, discussion 153 (франц.)
Обзор свойств и способов изготовления тиглей (Т) для плавки металлов из сульфидов (С) Th, Ce, U и редких металлов. С обладают следующими свойствами: огнеупорность ThS_2 1925 ± 25°, ThS>2200°, CeS 2450±±100°, US>2000°, J_2S_3 1900—1950°, La_2S_3 2100—2150°, Ce_2S_3 2000—2200°, Nd_2S_3 2200°, Sm_2S_3 1900°, Th_2S_3 1950±50°, Ce_3S_4 2050±75°, т-ра начала испарения под вакуумом 1 *мм* рт. ст. 1900—2100°, т-ра начала разложения большей частью >2000°, при ~2000° они не реагируют с графитом, не плавятся и упругость их паров большей частью незначительна, ввиду чего С подходят для плавки большинства тугоплавких металлов. С указанных металлов типа «субсульфидов» MS изготовляют пропусканием H_2S при 400—500° над гидратом соответствующего металла с последующим прокаливанием остатка при ~2000°. Изготовление Т из С типа MS (по Истмену) производят путем прессования смеси из порошка C N 200 или 325 с 5 об. % р-ра нафталина в эфире с последующим прессованием при давл. 3500—7000 *кг/см²*, сушкой при 100—150° и спеканием в течение 10—30 мин. в вакууме <1 *мм* рт. ст. при 1600—2000° (в зависимости от типа MS). Т из CeS и ThS при 1500° в течение 5—10 мин. не реагируют с металлич. Be, Al, Fe, Ce; Т из ThS до 1900° пригодны для плавки U и Th, Т из CeS при быстром расплавлении Ti не загрязняют его S, Т из Ce_3S_4 при плавке Ti с поверхности легко образуют тонкую желтую корочку CeS. Т из субсульфидов типа MS практически пригодны для плавки большинства металлов (кроме Pt) до ~1800°. В. Злочевский

12609. **О некоторых изменениях свойств огнеупоров при высоких температурах. Б о д с у э р т** (Some changes in the properties of refractories at high temperatures. B o d s w o r t h C.), Iron and Steel, 1956, **29**, № 7, 297—301, 322 (англ.)
Дан анализ причин, вызывающих изменения свойств огнеупоров при их нагревании выше т-ры обжига или при службе в кладке печей, в частности, усадки и разбухания шамотных и основных хромсодержащих огнеупоров и изменения состава и строения их в службе. В. Злочевский

12610. **Капсули для обжига изделий тонкой керамики. Б о р д а** (Capsule pentru ars produse de ceramică fină. B o r d a M o n i c a), Ind. uscara, 1956, **3**, № 3, 121—126 (рум.; рез. русс., нем.)
Описаны методы изготовления и приведен состав шихт для приготовления капсулей для обжига тонкой керамики и рассматриваются пути улучшения их качества. Я. Матлис

12611. **Исследование фазового состава талько-глиноземистого капсельного черепка. Б е з н о с и к о в а А. В., К о р д о н с к а я Р. К.,** Стекло и керамика, 1956, № 7, 23—26
Повышению термостойкости капсульного черепка (для санитарно-строительного фаянса) способствует введение в состав шамотной массы или до 15% талька, или 13% талька совместно с 15% глинозема, или только 15% глинозема. Проведено рентгеновское исследование капсульных масс с указанными добавками после обжига их до 1300, 1350, 1375 и 1400°, а также расчет их фазового состава на основе данных хим. анализа. Установлено, что введение глинозема в шамотную массу значительно снижает кол-во свободного кремнезема в составе черепка после обжига, а введение талька — вызывает образование кордиерита, что значительно снижает коэфф. термич. расширения черепка. При обжиге масс, содержащих тальк и глинозем, уменьшается кол-во свободного кремнезема в составе черепка, что и обусловливает его высокую термич. стойкость. Рекомендуется производить обжиг шамотного припаса при т-рах, способствующих образованию черепка с установившимся фазовым составом: обжиг изделий из масс с добавкой талька — при 1300°, а с добавкой

глинозема или глинозема с тальком — при 1350°.
Г. Масленникова

12612. **Конструирование и изготовление капсулей для тонкого фарфора. Ш о у** (Design and production of kiln furniture for fine china. S h a w C. F.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, 34, № 3, 88—91 (англ.)

Решающими факторами при выборе того или иного вида капсуля (К) являются способы его изготовления и состав обжигаемого в нем фарфора. Грамотным конструированием К уменьшают потери от трещин, коробления и пороков глазури, сокращают расход топлива и увеличивают (путем умелого использования площади под обжигом) производительность печи. Различают 3 вида фарфорообжигательных К: бисквитный, глазурный и декоративный. Материал К должен обладать миним. отклонением от заданных размеров и сопротивляемостью усадке и термоудару. Описывается порядок конструирования К. Сначала выбирают материал, потом определяют превалирующий вид усадки материала: намечают способ изготовления (прессование, литье, обработка на гончарном круге). Обычно предпочитают литье. После распланировки профиля К с учетом, как правило, необожженного в нем заключенного изделия изготовляют модель, блочную форму, опоку и формы. Наиболее подробно описана распланировка профиля бисквитного К, для которого построение и выбор того или иного отрезка или зазора детально обссновываются. Указывается, что обжигать пробные и производственные К необходимо в одной и той же печи. В случае глазурного К составляется чертеж только обожженного профиля, и изделие ставится на особые приливы. Декоративные К изготавливаются «паучковыми» с тремя опорными плечами, исходящими из общего центра. Главные требования, предъявляемые к ним,— устойчивость, удобство размещения в них изделия и малая массивность. Рекомендуется в случае износа поверхности К вместо шлифовки применять гончарный круг.
В. Роговцев

12613. **Печи периодического действия с кладкой из легковесных огнеупоров. Р о б и н с о н, П а р к е р** (Operating periodic kilns constructed of insulating fire brick. R o b i n s o n R i c h a r d R., P a r k e r R a y m o n d W.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 5, 182—183 (англ.)

Дан краткий историч. обзор и описание круглых и прямоугольных периодич. печей с нижней тягой, с кладкой из легковесных огнеупоров вместо обычных. Приведены сравнительные эксплуатационные характеристики периодич. и нормальных печей, показывающие преимущества легковесной кладки, при которой достигается экономия топлива, сокращается длительность обжига и увеличивается объем садки в печи.
В. Злочевский

12614. **Проблема испытаний, обсуждение и оценка качества огнеупорных керамических материалов для целей металлургии. З а в е с к и й** (Problém zkoušení, posuzování a hodnocení jakosti žárovzdorných keramických staviv pro hutnické účely. Z á v e s k ý V á c l a v). Hutnické listy, 1956, 11, № 4, 257—265 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Сделаны обзор и детальное сравнение чехословацких, советских и американских методов испытаний свойств огнеупорных материалов (ОМ) для металлургии, а именно: внешний вид, отклонения в размерах, структура, огнеупорность, хим. состав, об. и уд. веса, пористость, деформация под нагрузкой при высоких т-рах, $\sigma_{всж}$, дополнительная усадка, термостойкость (чехословацкий стандарт ČSN 1291—1938). Сравнена классификация шамотных и высокоглиноземистых (диаспорсодержащих) ОМ по нормам ASTM (США) и по ČSN 1921—1944 и приведены данные определения свойств некоторых ОМ США по нормам ASTM и ČSN. Намечены пути усовершенствования методики испытаний ОМ в Чехословакии.
С. Глебов

12615. **Исследование износа огнеупорной футеровки металлургических печей при помощи радиоактивных изотопов. Г р у з и н П. Л., З е м с к и й С. В.** (放射性同位元素による高炉耐火ライニング損耗の研究. P. L. Gruzin, S. V. Zemskyi), ソ連経済.重工業レポート, Сорэн кэйдзай. Дзюкогё рапото, 1956, № 14—15, 87—110 (япон.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 65759.

12616. **Применение шамотных ванных брусьев. Д а г г а н** (The use of clay flux blocks. D u g g a n J. J.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, 34, № 3, 85—87 (англ.)

В американской практике произ-ва огнеупоров для стекловарения определенное место занимает метод изготовления шамотных ванных брусьев литьем из шликера с вакуумированием, значительно улучшенный за последнее время. Эти огнеупоры обладают рядом преимуществ по сравнению с литыми электроплавлеными огнеупорами. Они меньше загрязняют стекломассу и обладают приблизительно вдвое меньшей теплопроводностью, весят в два раза меньше, а стоимость их примерно в три раза ниже. В целях долговечности службы не рекомендуется сооружать ванные печи из одних только шамотных брусьев. Их применение следует сочетать с электроплавлеными огнеупорами, которые устанавливаются в местах, подвергающихся наиболее сильному агрессивному воздействию стекломассы, шихты и т-ры. Это удешевляет сооружение ванных печей и обеспечивает равномерный износ огнеупоров во всех частях печи. Далее указывается, что в проточных печах произ-ва тарного стекла электроплавленые огнеупоры рекомендуется применять в загрузочных карманах, под горелками, для кладки поперечной стены над протоком, боковых стен варочной части. В ванных печах по произ-ву зеленого и янтарного стекол дно варочной части может выкладываться из шамотных брусьев.
Е. Глиндзич

12617. **Разъедание ванных брусьев стеклом в свете исследовательских работ и производственного опыта. I. Применение теории химических связей к огнеупорным материалам. II. Кристаллохимические представления о строении шамотных брусьев. III. Теория воздействия стекла на огнеупоры. IV. Результаты исследований разъедания огнеупоров стеклом. V. Разъедание ванных брусьев стеклом в производственной практике. Р а ш** (Der Glasangriff auf Wannensteine im Spiegel von Forschung und Betriebserfahrung. I. Die Anwendung der Theorie der chem. Bindungsart auf die Verhältnisse bei feuerfesten Steinen. II. Kristallchemische Überlegungen über den Aufbau der Schamottesteine. III. Theorie des Glasangriffs auf feuerfeste Steine. IV. Forschungsergebnisse bezüglich des Glasangriffs auf feuerfreste Steine. V. Die Praxis des Glasangriffs auf Wannensteine. R a s c h R u d o l f), Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, 5, № 9, 313—322; № 11, 393—399; 1955, 6, № 1, 1—5; № 5, 150—153; № 10, 342—344 (нем.; рез. англ., франц.)

I. У кремнеземистых соединений,—корунда, муллита и шпинели наблюдаются переходные формы между гетеро-и гомеополярной связью, которые определяют поведение отдельных компонентов. В данном случае следует рассматривать реальный кристалл с искажениями в его строении. Дырчатая структура в-ва зависит от т-ры и достигает максимума вблизи т-ры плавления или при переходе одних кристаллич. модификаций в другие. Чем выше дырчатый порядок, тем выше реакционная способность. Рассматривается связь структуры в-ва с явлениями смачиваемости и диффузии.

II. Рассмотрен вопрос о шамотных брусьях с кристаллохим. точки зрения, в частности, с точки зрения их смачиваемости стекломассой. Решетки с плотным расположением структурных групп (SiO_4, AlO_4, AlO_6) устойчивы к действию смачивания и диффузии. Но по мере того, как происходит разрушение решетки (при введении катионов, измельчении или изменении кристаллич. модификаций), появляются в образовавшихся трещинах отдельные ионы. 4-валентный ион TiO_2 действует на решетки разрушающим образом; из практич. соображений следует избегать присутствия TiO_2 в высокоогнеупорных брусьях. Диффузию стекломассы в муллитовые брусья следует также объяснить разрыхлением решетки, происходящим при обжиге кианита. С. Иофе

III. На основании исследования фазовой диаграммы системы $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ указывается граница предельного содержания Al_2O_3 в огнеупоре (35%), ниже которой происходит растворение огнеупора в стекломассе. Для осуществления смачивания и взаимного растворения шамотного огнеупора и расплава необходимо наличие однородных хим. связей — ионных и ковалентных. При динасовых огнеупорах строение нарушается вследствие разрыхления, обусловленного превращением кварцитов. Кварцевая составная часть в массе особенно реакционноспособна после обжига и разрыхления. При муллитовом огнеупоре из обожженного кианита, вследствие увеличения объема при обжиге, идет дальнейшее нарушение структуры, что является благоприятным для смачивания и впитывания расплава. При пропитывании огнеупора расплавом следует различать два процесса — капиллярное действие и диффузию. Капиллярное действие требует открытых пор в огнеупоре. При пропитывании происходит обмен ионами путем диффузии, часть огнеупора переходит в р-р. Обычно оба процесса идут одновременно. Для корундового и цирконового огнеупора характерны ковалентные связи, чем обусловливается их трудная растворимость в расплавленной стекломассе. Высоковязкий пограничный слой защищает огнеупор от дальнейшего растворения, так как небольшое обогащение расплава цирконом ведет к повышению т-ры плавления. При варке сульфатного стекла наиболее сильное растворение огнеупора расплавом происходит в наиболее холодных частях печи, где наблюдается образование глубоких каверн в огнеупоре в результате воздействия Na_2S. В. Мейтина

IV. Метод дифференциального термич. анализа позволяет различить отдельные минералы в огнеупорах. В качестве вспомогательного средства для практич. целей служит опытная ванна, в которой можно одновременно испытывать различные виды огнеупоров. Исследования спец. видов огнеупоров показали, что с возрастанием кол-ва кристаллич. фазы брусья становятся более устойчивыми; это явление можно объяснить соображениями кристаллохим. и структурного порядка. Очень большое влияние на устойчивость огнеупоров оказывают явления смачиваемости и поверхностного натяжения. Опыты по повышению срока службы огнеупоров в стекловаренных печах производились путем введения щелочей в стекломассу в виде силикатов.

V. Факторами, определяющими разъедание брусьев в ванных печах, являются организация процесса горения, конструкция печи, способ кладки и характер произ-ва. Большой избыток воздуха при сгорании газов, увеличивающий напряженность печи, создает дополнительную нагрузку для огнеупорных материалов, особенно в процессе выводки печи. Для того чтобы приблизиться к идеальному состоянию плавки «стекла в стекле», что имеет место при очень сильном охлаждении ванных брусьев, необходимо подвергать их интенсивному охлаждению. Показаны способы кладки ванной печи, обеспечивающие удлинение срока службы огнеупора. Приведены данные советских и иностранных авторов о поведении в условиях эксплуатации ванных печей брусьев различного состава: шамотных, литых муллитовых, из литого корунда, динасовых и магнезитовых. Уменьшение разъедания брусьев при сульфатной плавке достигается лучше всего путем применения обожженного при очень высокой т-ре стеклоприпаса с большим содержанием кристаллич. фазы и с малым содержанием плавней. В целях получения высококачественного стеклоприпаса рекомендуется: применять возможно более чистые сырьевые материалы с малым содержанием плавней (включая двуокись титана); шамотные брусья должны содержать >35% глинозема и обжигаться при максимально высокой т-ре; при изготовлении литых брусьев следует добиваться возможно большего содержания кристаллич. фазы; следует стремиться изготовлять брусья стандартных размеров. Библ. 41 назв. С. Иофе

12618. Количественное спектрохимическое определение малых количеств элементов в карбиде кремния с помощью угольной вольтовой дуги. Хегеман, Гизен, Зибель (Quantitative spektrochemische Bestimmung der Spurenelemente in Siliciumcarbid mit dem Kohlelichtbogen. Hegemann F., Giesen K., Sybel C. von), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, 32, № 11, 329—333 (нем.)

Описан колич. спектрографич. анализ малых кол-в примесей в SiC при помощи кварцевого спектрографа Q 24. Сжигание анализируемой пробы в смеси со спектрально-чистым C (1 : 2) производится в электрич. дуге постоянного тока (6,5 *а*) с графитовым анодом, диам. 3 *мм*, длиной 8 *мм*, имеющим отверстие диам. 2 *мм*, глубиной 4 *мм*, при расстоянии между электродами 4 *мм*. Определение элементов Al, Fe, Ti и Zr производят по градуировочным кривым, полученным фотометрически на двух снимках (в качестве элемента сравнения используют Si); точность определения 2,8—3,6% (относительных). В качестве эталонного в-ва используют искусств. смеси с технич. SiC, примеси в котором определены хим. методом. Для быстрейшего колич. определения Al, Fe, Ti, Zr, Ca, Mg, Cu и V используют визуальный метод сравнения со шкалой почернения по Аддинку (Addink N. W. H., Spectro-chim. Acta, 1950, 4, 36—42). В. Карлин

12619. Шлифование металлов абразивной лентой. Дайер (Abrasive belt grinding of metals. Dyer Hugh N.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 12, 2500—2505 (англ.)

Приведены результаты изучения на лабор. и промышленном оборудовании износа абразивных лент (АЛ) в зависимости от условий шлифования. Шлифование производили всухую и с охлаждающей жидкостью: эмульсией смеси минер. масла и мыла, разб. 80 ч. воды или маслом, содержащим химически активные добавки — S, Cl и лярдовый жир. При шлифовании без охлаждающей жидкости скорость съема металла углеродистой стали в 2—3 раза выше, чем при нержавеющей. На углеродистой стали АЛ теряет зерна почти до основания, на нержавеющей происходит затупление зерен и засаливание АЛ металлом. Применение охлаждающих жидкостей на углеродистой стали снижает эффективную жизнь АЛ, при нержавеющей стали происходит также ускоренное разрушение АЛ, но повышается съем металла. С применением активной охлаждающей жидкости процесс резания значительно улучшается. Эмульсия дает хорошие результаты на углеродистой стали и непригодна для нержавеющей. Минер. масло и его смеси с активными добавками вызывают выпадение зерна. Наиболее эффективной добавкой при обработке нержавеющей стали является S. Сплавы с повышенным содержанием S обрабатываются значительно лучше. При

снижении скорости ленты с 1200 до 600 *м/мин* срок службы ленты сокращается; при 2400 *м/мин* скорость резания и износа АЛ уменьшаются. Н. Згонник

12620 К. Технология производства керамических красок. Мартынов М. А., Визир В. А., Киев, Гостехиздат, 1956, 179 стр., илл., 4 р. 15 к.

12621 К. Строительные материалы. I. (Учебник для ВУЗ'ов). Каллаунер (Ştaviva. Celost. vysokoškolskà učebnice. 1. díl. Kallauner Otakar. Praha, SNTL, 1956, 203, (1) s., il., 18,95 Kčs) (чеш.)

12622 К. Технология и оборудование шамотного производства. Учебник для школ мастеров. Василевский П. А. Свердловск, Металлургиздат, 1956, 388 стр., илл., 9 р. 50 к.

12623 Д. Фасадная керамика на базе глин Латвийской ССР. Кисис Э. Р. Автореф. дисс. канд. техн. н., Таллинск. политехн. ин-т, Рига, 1956.

12624 Д. Обрабатываемость высокочастотной керамики резанием. Нейман М. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1956

12625 П. Медное покрытие на керамике (Copper coating for ceramics) [Erie Resistor Corp.]. Англ. пат. 733248, 6.07.55

Прочное Cu-покрытие, свободное от окиси, образуется на поверхности свободной от O_2 титановой керамики смешением какого-либо инертного газа с парами ацетилацетоната Cu при т-ре ниже т-ры ее разложения, нагреванием керамики до т-ры выше т-ры разложения указанной смеси и пропусканием над ней газовой смеси. В качестве инертных газов могут применяться N_2, CO_2, Ar. С. Туманов

12626 П. Производство покрытий с малым теплоизлучением для металлических поверхностей. Брандес, Уотерхаус (Low emissivity coatings for metal surgaces. Brandes E. A.. Waterhouse R. B.) [Fulmer Research Institute]. Англ. пат. 714309, 25.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 22, 5155 (нем.)]

Перед нанесением покрытия на поверхность металла наносят промежуточный слой, являющийся газонепроницаемым и антикоррозионным, который вместе с тем является хорошим связывающим между покрытием и металлом. Материалом для получения промежуточного слоя служит фритта, состоящая из (вес. ч.): SiO_2 38, $BaCO_3$ 57, $B(OH)_2$ 11,5, $CaCO_3$ 7, BeO 2,5 и ZnO 5.70 частей этой фритты перемалывают с (вес. ч.): Cr_2O_3 30, глины 5 и H_2O 50. Полученный шликер наносят на поверхность металла и обжигают при 1000°. И. Лосева

12627 П. Украшение керамических изделий. Минск, Ван-Дьюсен (Decorating ceramic objects. Minsk Louis M., Van Deusen Werter P.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2732297, 24.01.56

Метод украшения состоит в нанесении на бисквитный товар смолистого покрытия, содержащего керамич. пигмент, который после обжига дает свою окраску и светочувствительный синтетич. полимер, состоящий из структурных единиц состава: R — CH = = CH — CO — O — CH = CH_2, где R представляет моноячейковую арильную группу бензольного ряда. На покрытие накладывают трафарет и подвергают действию света, отчего освещенные участки становятся нерастворимыми в органич. р-рителях, затем снимают трафарет, смывают растворимую защищенную от действия света часть покрытия, сушат, глазуруют и обжигают. С. Туманов

12628 П. Керамическая декалькомания и способ ее изготовления. Кейн (Ceramic decalcomania and method of making same. Kane Laurence E.) [Commercial Decal, Inc.]. Пат. США 2734840, 14.02.56

Метод изготовления декалькомании состоит в нанесении на гуммированную бумагу последовательно слоев: пигмента, легкоплавкого стекла и лака. При наложении лепка деколи на глазурованную поверхность и по растворении гуммированного слоя и снятии бумажной подкладки на изделии остается слой пигмента, покрытый слоем стекла. После обжига пигмент остается под глянцевитой поверхностью стекла. Легкоплавкое стекло представляет собою свинцово-боросиликатное стекло, к которому добавляется один из следующих окислов: Li_2O, CdO, Na_2O, CaO и MgO. С. Туманов

12629 П. Паста для печати по стеклу, каменному товару и фарфору. Керридж, Купер (Printing paste for glass, earthenware or chinaware. Kerridge Frank E., Couper Cyril S.) [Johnson, Matthey & Co. Ltd]. Канад. пат. 514368 5.07.55

Золотая паста для печати через шелковое сито состоит из смеси Au-порошка (50—89%), амальгамы Au (10—49%) и свинцового боросиликатного флюса (1—15%) с т. пл. ⩽500°, окиси Bi и связующего, состоящего из р-ра нитроцеллюлозы. С. Туманов

12630 П. Способ приготовления керамических или аналогичных им материалов (Procédé de préparation des matières céramiques ou analogues.) [Soc. Gle de Carrelages et de Produits Céramiques.] Франц. пат. 1100872, 26.09.55 [Ind. céram., 1955, № 470, d15 (франц.)]

Материалы дробятся до величины зерна, проходящего через сито № 200, затем тщательно перемешиваются с отделением через сито органич. примесей и таких примесей, как пирит и др. Материалы брикетируются, снова размалываются на определенные фракции и прессуются с добавлением 2—10% воды под давл. 30 *т* при разрежении 500—700 *мм* рт. ст. в виде образцов диам. 100 *мм*. С. Туманов

12631 П. Способ приготовления плотной мелкозернистой керамической массы, содержащей окись титана с высокой пробивной прочностью и малыми диэлектрическими потерями. Шустериус (Verfahren zur Herstellung eines dichten, feinkörnigen Scherbens mit hoher Durchschlagfestigkeit und niedrigem' dielektrischen Verlust für Titanoxydmassen. Schusterius Carl) [Rosenthal-Isolatoren G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 914986, 12.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 37, 8701 (нем.)]

К массе TiO_2 прибавляют соединение Al, разлагающееся при обжиге до чистой Al_2O_3 (напр., гидроокись или ацетат Al) в кол-ве до 5% (в пересчете на Al_2O_3). К смеси можно еще добавлять CdO или Bi_2O_3. Получают плотный мелкокристаллич. диэлектрик, пригодный для конденсаторов. В. Шацкий

12632 П. Окислы, обладающие высокой магнитной проницаемостью. Карасава, Комацу (高導磁率酸化物・ 柄澤忠義，小松正 ·).[東京電氣化學工業株式會社，Токё дэнки кагаку когё кабусики кайся]. Япон. пат. 8781, 30.11.55

Предлагается оксидный магнитный материал состава (в %): MnO 20, ZnO 12, Fe_2O_3 68, содержащий в качестве добавки один или несколько окислов кремния, Al, Cr, Ti, B. Начальная магнитная проницаемость такого материала составляет 1000. Введение в состав шихты 0,01—1,0% борного ангидрида и до 0,002% других добавок позволяет улучшить магнитные свойства патентуемого материала. Увеличение продолжительности термообработки при 1300° с 4 до 6—8 час. способствует улучшению магнитных свойств синтезируемого материала, а повышение т-ры с 1300 до 1400° позволяет сократить время обжига. Вместо борного ангидрида можно также вводить борную к-ту. Материал

со стабильными магнитными свойствами (температурный коэфф. магнитной проницаемости и др.) может быть получен из масс, содержащих до 1,5% двуокиси кремния и обожженных при 1250°. Магнитная проницаемость указанного материала резко снижается при содержании в нем борного ангидрида >1%. Содержание основных ингредиентов шихты может варьировать в следующих пределах: MnO 15—25, ZnO 5—17, Fe_2O_3 55—77 и B_2O_3 0,01—1,0 вес. %. М. Гусев

12633 П. Оксидные магнитные материалы. Такэи, Сугимото, Окамото (酸化金属磁心材料・武井武, 杉本光男, 岡本祥一) [株式會社科學研究所, Кабусики кайся кагаку кэнкюсё]. Япон. пат. 1792, 18.03.55

Для улучшения технич. свойств Zn-ферритов, повышения начальной магнитной проницаемости, увеличения намагниченности насыщения и снижения коэрцитивной силы в шихту, содержащую (в %): CuO 10—30, ZnO 15—35 и Fe_2O_3 40—60, вводится As_2O_3 и Bi_2O_3 0,05—1,0. Термообработка материала производится при 900—1100°. Приводятся данные об эффективности влияния добавок As_2O_3 и Bi_2O_3 на свойства феррита состава (в %): CuO 22,5, ZnO 27,5 и Fe_2O_3 50, полученного обжигом при 1050°. Так, напр., введение 0,1% As_2O_3 позволяет повысить начальную магнитную проницаемость μ_0 с 612 до 1010, максим. магнитную проницаемость с 1510 до 6310 *гс/э*, уменьшить коэрцитивную силу H_c с 0,55 до 0,245 *э*, увеличить остаточный магнетизм — Br с 1386 до 2025 *гс* по сравнению с ферритом, не содержащим добавок окиси As. Если в качестве добавки используется не As_2O_3, а Bi_2O_3, то также наблюдается увеличение значений μ_0, μ_m, Br и уменьшение H_c. Если содержание CuO в феррите выходит за пределы 10—30%, а содержание ZnO за пределы 15—35%, то введение окислов As и Bi оказывается малоэффективным. А. Борисенко

12634 П. Способ приготовления ферроманганата (Procédé de préparation de ferromanganèse) [Hüttenwerke Phoenix A.-G.]. Франц. пат. 1076291, 27.10.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 3, 471 (франц.)]

Вначале для обеспечения степени основности порядка 0,5 приблизительно составленную смесь CaO : SiO_2 подвергают спеканию, затем в печи с дутьем при 700—900° обрабатывают до степени основности (0,9—1,2) манганат кремния состава (в %): Mn 40—70; Si 8—15; C 3—5. Остаток состоит из Fe и обычных примесей. Затем переводят манганат кремния окислением Si в ферроманганат с обычным содержанием Si. С. Туманов

12635 П. Огнеупорное волокно и способ его производства. Николсон (Refractory fiber body and method of making same. Nicholson Kenneth C.) [The Carborundum Co.]. Пат. США 2731359, 17.01.56

Предметом изобретения является волокнистый материал, обладающий теплостойкостью порядка 1200—1400°, имеющий примерный состав (в вес. %): Al_2O_3 52,67, SiO_2 45,77, B_2O_3 1,06, Na_2O 0,50. Соединение волокон между собой для получения матов, пластин или бумаги производится путем введения в волокнистую массу прослойки из металлич. Si в виде шлама или колл. суспензии; при последующем обжиге жидкая фаза испаряется, а металлич. Si превращается в силицид. В случае обжига в атмосфере N_2 или NH_3 при 1350—1400° цементирующий материал представляет собой нитрид кремния; обжиг в атмосфере CO при 1250° приводит к образованию цементирующего материала в виде карбида кремния. Приведены примеры, иллюстрирующие способ получения изделий из огнеупорного волокна. С. Иофе

12636 П. Окрашенный строительный материал в виде гранул и процесс его изготовления. Джоббинс, Теллер (Colored building granule and process of preparing the same. Jobbins Howell S., Teller Albert W.) [The Patent and Licensing Corp.]. Пат. США 2724659, 22.11.55

Патентуется неорганич. минерал в виде гранул для кровельных и отделочных работ, имеющих на поверхности нерастворимое обожженное покрытие из светлоокрашенного пигмента и связки из силиката Na. Снаружи гранулы покрыты полистироловой смолой. И. Михайлова

12637 П. Вспенивание шлака. Стюарт (Slag foaming. Stuart John C. K.) [Denman Enterprises, Ltd]. Пат. США 2716843, 6.09.55

Предлагается способ и аппарат для произ-ва пеношлака. Метод основан на приведении в соприкосновение расплавленного шлака (Ш) с жидкостью. Образующиеся при этом пары жидкости вспучивают Ш, вследствие чего образуется пористая масса, имеющая объем, значительно превосходящий объем расплавленного Ш. Аппарат имеет камеру для вспенивания, дно которой выполнено из влагонепроницаемого материала. Часть дна снабжена большим кол-вом отверстий для пропускания струй жидкости. Аналогичные отверстия имеются также на спец. наклонной загрузочной платформе, прикрепленной к дну камеры. На платформу выливается расплавленный Ш. Контролируемое кол-во вспенивающей жидкости под давлением непрерывно подается через упомянутые отверстия в расплавленный Ш снизу вверх. Расплавленный и частично вспененный Ш с наклонной плоскости стекает далее в камеру, на дне которой также имеется относительно тонкий слой жидкости. Течение Ш постепенно прекращается с тем, чтобы завершился процесс порообразования. А. Бережной

12638 П. Способ получения пористого шлака. Дингман (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung poröser Schlacke. Dingmann Theodor) [Westfalenhütte A.-G.]. Пат. ФРГ 932359, 29.08.55

Струю расплавленного шлака направляют по лотку под определенным углом на поверхность вращающегося барабана, представляющую собой ряд вогнутых секторов. Сюда же подается струя воды. Вращение барабана вызывается живой силой и весом струи шлака и воды. Струя шлака распадается при этом на отдельные капли, которые тут же начинают вспучиваться. Вспучивание и охлаждение шлака заканчивается на наклонном лотке, также орошаемом другой струей воды. Гранулированный пеношлак попадает по лотку в вагонетку. Регулируя скорость течения шлака и угол наклона лотка над барабаном, можно изменять степень вспучивания шлака. Эксплуатация подобной установки, состоящей из барабана, диам. 1 *м* с 12 секторами, обеспечила скорость подачи шлака 0,3—0,5 *т/мин*; насыпной вес вспученного шлака 0,3—0,6 *т/м³*. А. Полинковская

Вяжущие материалы, бетон и другие строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт*, *А. С. Пантелеев*

12639. О морозостойкости песков, закрепленных химическими методами. Жмако Н. М., Дрозд П. А., Иоселева М. А., Сб. науч. работ. Белорус. политехн. ин-та, 1956, № 54, 57—62

Водные р-ры смесей из силиката натрия и солей двух- или трехвалентных металлов (напр., $MgSO_4$), будучи введенными в песчаный грунт, делают последний механически прочным (временное сопротивление сжатию до 8 *кг/см²*). Замена $^1/_3$ $MgSO_4$ техн. борной к-той повышает прочность песчаного грунта. Д. Трифонов

12640. **Производство химически устойчивых строительных материалов. Томан** (Výroba chemicky odolných stavebních hmot. Toman A.), Stavivo, 1956, **34**, № 7, 253—254 (чеш.; рез. русс., нем.)

12641. **Связывание порошков и измельченных материалов и зернение. Дзимбо** (粉粒體の結合と造粒・神保元二), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 4, 215—218 (япон.)

Обзор. Библ. 48 назв. И. Михайлова

12642. **Быстрое определение влажности сыпучих материалов и образцов измерением электропроводности. Ломмацш** (Schnellbestimmung des Wassergehaltes von Schüttgütern und Formstücken durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Lommatzsch Alexander), Silikattechnik, 1956, **7**, № 4, 159—160 (нем.)

Описывается метод определения влажности связующих материалов, формовочных песков, отливок и т. п. путем измерения электропроводности. Для проведения измерений использовалась выпрямительная установка напряжением 2 *в*, питаемая от сети 220 *в*. Величина электродов была постоянной и плотность материала установленной. Приводится схема установки, с помощью которой можно непосредственно по шкале амперметра или гальванометра читать показатель влажности испытуемого образца. Разница в значениях по сравнению с данными гравиметрич. метода для отливок составляет 3—6%, для песка 0,3—0,6%. Были произведены измерения влажности портландцемента, гипса, глины, песка, каолина и других сыпучих материалов. Г. Масленникова

12643. **Известняки как материал для строительства на Сахалине. Страд Я. П.,** Сообщ. Сахалинского фил. АН СССР, 1956, вып. 3, 99—101

Описаны известняки, обнаруженные в районе Южно-Сахалинского хребта. Изложены соображения о возможности их использования для произ-ва вяжущего материала и стройдеталей. И. Михайлова

12644. **О некоторых вопросах производства клеточных карбонизированных материалов. Златанов** (По някои въпроси за клетъчните карбонатизирани материали. Златанов Васил), Строителство, 1956, **3**, № 3—4, 30—36 (болг.)

Сущность произ-ва карбонизированных материалов состоит в том, что к частично гидратированной извести, смешанной с наполнителем, добавляются пенообразующие в-ва или заранее приготовленная пена. Полученная масса выливается в формы, в которых она выдерживается до начала твердения, после чего масса (уже имеющая форму строительной детали, блока и т. п.) извлекается из формы, высушивается до строго определенной влажности и идет на карбонизацию (К). Процесс К состоит в образовании $CaCO_3$ в результате взаимодействия $Ca(OH)_2$ с CO_2. К можно проводить двумя методами: клеточным (КМ) и диффузионным (ДМ). При КМ изделие помещается в камеру, в которую поступает газ, богатый CO_2 (обычно газ, выделяющийся при обжиге известняка). Образующийся карбонат Са связывает частички наполнителя и образует скелет изделия. Скорость р-ции и характер структуры полученного материала зависит от конц-ии CO_2, от скорости и степени проникновения его внутрь изделия и т. д. При КМ скорость проникновения CO_2 к центру изделия можно увеличить путем применения автовакуума, заключающегося в том, что газ, богатый CO_2, поступает в герметически закрывающуюся камеру периодически отдельными порциями. Происходящая р-ция между CO_2 и $Ca(OH)_2$ сопровождается резким уменьшением давления в камере, поэтому при следующем впуске CO_2 засасывается внутрь изделия. При КМ необходимо уделять большое внимание отводу тепла, так как при бурно происходящей р-ции т-ра может легко превысить 100° и вызвать бурное испарение влаги, что ведет к механич. разрушениям изделия. При ДМ производится продувка газа, богатого CO_2, через изделие. Преимуществом ДМ является его простота, возможность применения более плотных масс и ненужность особого охлаждения, так как оно происходит автоматически. Однако ДМ требует значительно большего расхода газа. Детали из полученного материала были использованы в строительстве и показали хорошие результаты. В. Рыжиков

12645. **Влияние режима обжига на свойства магнезиальной извести-кипелки. Бубенин И.,** Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 7, 29

Чем выше т-ра обжига (исследован интервал т-р 1000—1200°) и чем больше выдержка при данной т-ре (в пределах 1—3 часа), тем медленнее протекает гидратация извести-кипелки. Скорость гидратации существенно замедляется при увеличении содержания MgO. Прочность извести с повышением т-ры ее обжига может понижаться. При обжиге известняков, содержащих 5—10% MgO, и при их нахождении в зоне наивысшей т-ры ≤1 часа рекомендуется т-ра ≤1100°. При более длительном обжиге т-ра должна быть снижена до 1000°. Г. Копелянский

12646. **Перевод известковообжигательных печей с твердого топлива на природный газ. Лобачев И. Ф.,** Сахарная пром-сть, 1956, № 5, 53—54

Описан опыт перевода известковообжигательной печи с твердого на газообразное топливо. Приводится схема газификации печи. Отмечается хорошая работа печи, обжигающей в сутки до 70 *т* известкового камня. Е. Штейн

12647. **Вспомогательные устройства известковообжигательной печи. Подгородецкий** (Urządzenia pomocnicze pieca wapiennego. Podhorodecki Jan), Gaz. cukrown., 1956, **58**, № 5, 117—118 (польск.)

12648. **Гидратор без давления для обычной и доломитизированной извести. Конт** (Hydrateur sans pression pour les chaux ordinaires et les chaux dolomitiques. Comte J.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1956, № 489, 148—151 (франц.; рез. англ.)

Описан гидратор фирмы Kennedy Van Saun Mfg. Eng., состоящий из трех машин: смесителя-дозатора, малаксера и холодильника. Малаксер снабжен рубашкой, заполненной маслом. Циркуляция масла дает возможность подогреть материал у выхода из аппарата за счет избытка тепла, выделяющегося у входа в него. Таким способом поддерживается т-ра, необходимая для завершения р-ций. Производительность гидратора может доходить до 10 *т/час*. Установочная мощность моторов 55 *л. с.* И. Смирнова

12649. **Тепловая обработка блоков из сырья, измельченного в вибромельнице. Фальков И., Зильберфарб П.,** Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 7, 27—28

Известково-песчаные, известково-глинопесчаные и известково-шлаковые блоки (Б), изготовляемые на основе извести-кипелки, размолотой (как и глина) до уд. поверхности 5000—6000 *см²/г*, формуются немедленно после приготовления смесей. Тепловая обработка Б в формах, заключающаяся в 24—36-часовом пропаривании при 80—90°, производится после 2-суточного предварительного выдерживания во влажной среде при 5—20°. По окончании пропаривания производится подсушка Б в течение 4 час. Активность смесей не должна превышать 6—8%. Содержание глины в известково-глинопесчаных смесях целесообразно доводить до 40% от веса смеси. Г. Копелянский

12650. **Автоматизация управления процессом запаривания автоклавных изделий. Ванасельйя Л.,**

Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 7, 14—17

Описывается регулятор процесса запаривания в автоклавах (РЗ-2), позволяющий полностью автоматизировать автоклавный процесс, включая перепуск пара из одного автоклава в другой и выпуск конденсата. Управление процессом запаривания определяется профилем целлулоидного программного диска, вставляемого в регулятор. Температурный режим регистрируется на диаграмме через каждые 2° и каждые 15 мин. Пределы регулирования 50—190°, точность ±2°. Регулирование осуществляется пневматич. мембранно-исполнительными механизмами. Е. Штейн

12651. **О звукоизолирующих и звукопоглощающих стеновых материалах.** Гусев Н., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 4, 3—5

На основании отечественного и зарубежного опыта строительства рекомендуется наладить произ-во звукопоглощающих и звукоизолирующих материалов: гипсовых перфорированных плит, древесноволокнистых плит, плит типа «пемзолит» и ЦНИПС, плит «золит» и звукопоглощающих матов. Приводятся характеристика, технология изготовления и методы применения указанных материалов. П. Беренштейн

12652. **О взаимодействии портландцемента с кристаллическим кремнеземом при автоклавной обработке.** Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н., Цемент, 1956, № 2, 21—26

Приводятся результаты исследования взаимодействия кристаллич. кремнезема с основными минералами портландцементного клинкера C_2S и C_3S, а также с портландцементами (П) различного минералогич. состава. Установлено, что прочность чистого C_3S, запаренного при 8 *ати*, превышает прочность запаренного в этих условиях β-C_2S. При 16 *ати* получаются противоположные результаты. При добавке песка >10% и до 60% прочность образцов на основе C_2S превышает прочность образцов на основе C_3S. Отмечается, что при запаривании П образуются те же гидросиликаты, что и в случае запаривания образцов на основе C_3S и C_2S. Максимум прочности соответствует максим. содержанию в образце малоосновного гидросиликата. Указывается, что при запаривании под давл. 16 *ати* алитовый цемент без добавки песка и с добавкой его до 40% менее прочен, чем белитовый. Оптимальная дозировка песка при 16 *ати* равна 30%. Оптимальная дозировка песка при давлении в 8 *ати* составляет 30% для белитовых цементов и 50% для алитовых. Для произ-ва автоклавных изделий можно применять П с добавкой кварцевого песка, изготовленный на клинкере с любым содержанием алита и белита. Е. Штейн

12653. **Микроскопия цементов.** Климбов (Microscopy in cements. Klimboff M.), Indian Ceram., 1956, 2, № 11, 331—338 (англ.)

Описаны оптич. свойства важнейших минералов, встречающихся в портландцементных клинкерах, и методика приготовления аншлифов. Рекомендуется протравливать аншлифы 1%-ным р-ром азотной к-ты в этиловом спирте ⩾ 5 сек. Рассматриваются способы определения в аншлифе алита (А), белита (Б), браунмиллерита (БМ) и компонента Д, а также MgO и CaO. Компонент Д представляет зернистую массу, окружающую кристаллы А и Б, и тесно ассоциированную с БМ. Он протравливается слабее, чем А и Б, и имеет более низкую отражательную способность, чем БМ. Состав Д не определен с достаточной точностью. Он представляет смесь $3CaO \cdot Al_2O_3$ с CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3 и SiO_2, которая полностью выкристаллизовывается при условиях равновесия. Компонент Д изотропен, но протравливание позволяет отличить C_3A от стекла. Отмечено, что в некоторых клинкерах, содержащих до 4% MgO, кристаллизация MgO не наблюдается, и неизвестно входит ли MgO в состав твердого р-ра или стекла. Предварительные подсчеты под микроскопом показали, что фактич. содержание А выше расчетного, а кол-во Д меньше вычисленного кол-ва C_3A. А. Майер

12654. **Термографическое исследование кислотоупорных цементов.** Домбровская Н. С., Мительман М. Р., Ж. прикл. химии, 1953, № 1, 18—21

12655. **Удельный объем испаряемой воды в затвердевшем портландцементном тесте.** Копленд (Specific volume of evaporable water in hardened portland cement pastes. Copeland L. E.), J. Amer. Concrete Inst., 1956, 27, № 8, 863—874 (англ.)

Средний уд. объем химически не связанной воды в затвердевшем насыщ. портландцементном камне не зависит от степени гидратации и от В/Ц и равняется 0,99. Это означает, что нет разницы между уд. объемами воды геля и капиллярной воды в насыщ. цементном камне. Суммарный объем пор затвердевшего теста, следовательно, равен 0,99 объема испаряемой воды. Уд. объем продуктов гидратации, равный 0,398, совпадает с величиной, полученной другим методом Пауэрсом и Браунярдом. Кол-во воды, которое тесто должно поглотить, чтобы находиться в насыщ. состоянии в процессе гидратации цемента, определяется ур-нием: $W_t - W_0 = 0{,}25\, W_n$, где W_t — водосодержание теста, W_0 — кол-во воды затворения, W_n — связанная (неиспаряющаяся) вода. И. Смирнова

12656. **Сульфатостойкость цементов с активными добавками вулканического происхождения.** Рояк С. М., Мышляева В. В., Тандилова К. Б., Тр. Гос. всес. н.-и. ин-та цемент. пром-сти, 1956, № 9, 82—108

Изучалась зависимость сульфатостойкости пуццолановых портландцементов (П) с кислыми и основными добавками вулканич. происхождения от природы добавок и содержания в них глинозема. Подтвердилась зависимость между величиной п. п. п., содержанием растворимого глинозема и активностью по поглощению CaO для туфов. С увеличением п. п. п. и активности добавок по поглощению CaO увеличивается содержание растворимого глинозема. Добавки вулканич. происхождения основного типа такой закономерности не обнаружили. Изучены процессы коррозии в 1 и 5%-ном р-рах Na_2SO_4 (I) П, содержащих C_3A 13,8; 8,4 и 3,1% и пуццолановых П. Твердение цементов в 1%-ном р-ре I сопровождается образованием сульфоалюмината Ca (II), кол-во которого зависит от содержания C_3A в клинкере и степени участия глинозема добавки в образовании II. Твердение цементов в 5%-ном р-ре I сопровождается, кроме того, кристаллизацией гипса. Кол-во его для П составляет 17—25 % $CaSO_4$ к 6 месяцам твердения, а для пуццолановых П зависит от активности и дозировки добавок и доходит до 20% $CaSO_4$. Исследование кинетики процессов коррозии пуццолановых П на основе определения кол-ва связанного и свободного гипса показало, что только 1 — 1,5% Al_2O_3 добавки участвует в образовании II в процессе твердения в течение 6 месяцев. Образование II в пуццолановых П как за счет C_3A клинкера, так и за счет глинозема добавки, отрицательно влияет на сульфатостойкость пуццоланового П, если отношение CaO (*мг*) к содержанию растворимого Al_2O_3 (%) <10—15. Величина п. п. п. для трассов и туфов должна быть >6%. Необходимо уточнить технич. требования к активным добавкам вулканич. происхождения для произ-ва сульфатостойкого пуццоланового П. И. Смирнова

12657. **Первые успехи опытов по улучшению химического состава клинкера путем использования отходов огнеупорного кирпича.** Ван Цзин-тан,

Х у Ч ж у а н-ц и (利用廢火磚改進爐渣化學組成研究初步成功・王景唐，胡壯麒），科學通報， Кэсюэ тунбао, 1954, № 8, 60—61 (кит.)

12658. **Правильное стандартное испытание цементов способствует экономии их в строительстве. К у р и н н ы й Т. Г.**, Строит. пром-сть, 1956, № 8, 33—36

В связи с наличием противоречивых данных, получаемых при испытании цементов в ряде лабораторий, предлагается точно соблюдать требования ГОСТ 310-41 на методы физ.-мех. испытаний цемента, тщательно проверять имеющиеся приборы и оборудование и периодически проводить повторные сравнительные испытания одной и той же пробы цемента, хранящейся 7—10 дней в сухом месте. Г. Копелянский

12659. **Соблюдение технологических режимов является решающим для правильного протекания производственного процесса. Ц е с л и к** (Przestrzeganie reżimów technologicznych decyduje o prawidłowości procesu produkcyjnego. C i e ś l i k F r a n c i s z e k), Cement. Wapno. Gips., 1956, 12, № 7—8, 176—179 (польск.)

Приводятся данные о влиянии точного соблюдения технологич. режима на качество получаемого цемента. Е. Стефановский

12660. **Исследование новых цементов и их стандартизации. К о р н г у т** (Zagadnienie nowych cementów i ich normalizacji. K o r n g u t J ó z e f), Cement. Wapno. Gips., 1956, 12, № 7—8, 169—175 (польск.)

Описаны свойства и условия получения портландского, глиноземистого, декоративного и других цементов. Высказаны соображения о развитии произ-ва этих цементов в ПНР. Е. Стефановский

12661. **Строительство нового цементного завода в Эдмонтоне. Р а т е р ф о р д** (Construction of a new cement plant at Edmonton. R u t h e r f o r d W.), Engng J., 1956, 39, № 4, 412—420 (англ.)

Описан строящийся с 1955 г. з-д по произ-ву цемента мокрым способом. На з-де установлена вращающаяся печь длиной 112 *м* и диам. 3,3 *м*. В зоне обжига печь футерована огнеупором, содержащим 70% глинозема. Для отопления печи предусмотрено применение природного газа. Хранение готового цемента будет осуществляться в 6 силосах высотой 33,9 *м* и диам. 7,2 *м*. И. Смирнова

12662. **Цементная черепица. Б о р о в е ц к и й** (Dachówka cementowa. B o r o w i e c k i J e r z y), Mater. budowl., 1956, 11, № 7, 212—213 (польск.)

Цементная черепица, изготовленная из смеси цемента с песком в отношении 1 : 4 или 1 : 5, позволяет использовать местные материалы и является экономически более выгодной, чем керамическая. Е. Стефановский

12663. **О проверке качества цементных изделий. К а й п о н е н** (Sementtituotteiden lastutarkastuksesta ja sen vaikutuksesta tuotteiden laatuun. K a i p o n e n U r h o), Sementtituote, 1956, № 1, 11—13 (фин.)

Приводятся результаты проверки качества цементных изделий за 1949—1955 гг., организованной Финляндским обществом цементных изделий и Цементным обществом. Проверялось качество следующих изделий: 1) водонепроницаемость и прочность на сжатие труб; 2) водонепроницаемость колодезных колец; 3) прочность на изгиб кровельной черепицы и тротуарных плит, в некоторых случаях — водонепроницаемость кровельной черепицы; 4) прочность на изгиб и раскалывание покровной черепицы для кабелей. Положительную оценку получили в 1949 г. 39% изделий, в 1950 г. 64%, в 1951 г. 82%. М. Тойкка

12664. **Ускоренный метод определения активности естественных гидравлических добавок. М а р т о в а Т. Г.**, Сообщ. Сахалинского фил. АН СССР, 1956, № 3, 87—98

Предлагается ускоренный метод определения активности гидравлич. добавок осадочного происхождения (диатомиты, туфы, пемза и т. д.). Принцип предлагаемого метода основан на изменении pH насыщ. р-ра, вызываемого тем, что в процессе взбалтывания порошка исследуемой добавки в насыщ. р-ре извести происходит связывание части гидрата окиси Ca. Одновременно уменьшается конц-ия последнего и увеличивается степень диссоциации оставшейся в р-ре части гидрата окиси Ca. Приводится расчетная таблица, пользование которой упрощает вычисление активности гидравлич. добавок. Г. Копелянский

12665. **Вяжущие на основе шлака. Ф е р р а р и** (Leganti a base di loppa. F e r r a r i F.), Cemento, 1956, 53, № 3, 12—21, № 4, 3—7 (итал.; рез. англ., франц.)

I. Приведен обзор работ различных авторов по исследованию свойств доменных шлаков и вяжущих на их основе. Библ. 53 назв.

II. Приведено описание итальянского з-да по изготовлению шлакового цемента производительностью до 500 тыс. *т* в год. Исходным сырьем являются известняк, шлак, кремнеземистая порода и пиритные огарки. Обжиг клинкера производится во вращающейся печи длиной 130 *м* и диам. 3,60 *м*. Клинкер размалывают до остатка в 2% на сите 4900 *отв/см²*. И. Смирнова

12666. **Тисовецкий доменный шлак как добавка к смешанным цементам. Г у м п о л а** (Tisovecká haldová troska ako prísada do zmesných cementov. H u m p o l a H.), Stavivo, 1956, 34, № 7, 249—252 (словац., рез. русс., нем.)

Приведены результаты опытов по изучению влияния шлака с высоким (до 6%) содержанием MnO как гидравлич. добавки к портландцементу. Рекомендуется добавка до 30%. Е. Стефановский

12667. **Поведение шлаков цветных металлов при их использовании в качестве заменителя колчеданной золы и влияние ZnO, содержащегося в этих шлаках, на свойства цементов. Ц и ц е ю, Б а л т э** (Comportarea zgurilor de metale neferoase ca înlocuitor al cenușii de pirită si influenta oxidului de zinc din compoziția lor asupra proprietăților cimenturilor. T i ț e i u O., B a l t ă P.), Ind. construcțiilor și mater. constr., 1956, 7, № 5, 307—310 (рум.)

Приведены результаты опытов, проведенных с целью установления возможности использования шлаков, полученных при переработке цветных металлов, в качестве заменителя колчеданных огарков при произ-ве цемента. Наряду с относительно высоким содержанием Fe_2O_3 (до 40%) эти шлаки содержат Cu до 0,064%, Pb до 0,14% и, в особенности, Zn, доходящего иногда до 9%. Опыты показали, что схватывание цементов, приготовленных с применением шлака из цветных металлов, превышает 10 час. Цементы с повышенным содержанием ZnO (1,82 и 2,06%) не обладают постоянством объема. Механич. свойства цементов, приготовленных с применением шлака цветных металлов, меньше, чем цементов с применением колчеданных огарков. При содержании ZnO 1,82 и 2,06% механич. свойства цементов равны 0. Я. Матлис

12668. **Использование в качестве вяжущего вещества золы известковых и кирпичных обжигательных печей. Т а р г о** (Tellise- ja lubjapõletusahjude jääktuhkade kasutamine sideainena. T a r g o G.), Uue tehn. büll. ENSV Ehitusmaterjal. tööst. ministeerium, 1956, № 4, 47—52 (эст.)

12669. **Ячеистые строительные материалы, затвердевающие в автоклаве. Л а к а т о ш** (Autoklávban szilárdított sejtesített èpitőanyagok. L a k a t o s T i b o r), Magyar építőipar, 1956, 5, № 2, 62—70 (венг.)

Описано произ-во газобетона, газосиликата, пеносиликата и пенобетона. Отмечены факторы, влияющие на прочность (дозировка цемента, тонкость помола песка, кол-во воды). Д. Пюшпеки

12670. Определение тепловых коэффициентов веществ в условиях экзотермических реакций. Казанский (Визначення теплових коефіціэнтів речовин в умовах екзотермічних реакцій. Казанський М. Ф.), Наук. зап. Київськ. держ. пед. ін-ту, 1954, 16, физ.-матем. сер., № 5, 97—105 (укр.)

Рассматриваются методы определения тепловых констант твердеющего бетона и др. масс. В. Рыжиков

12671. Керамзит — заполнитель легких бетонов. Никитин П. В., Бюл. строит. техники, 1956, № 4, 6—8

Краткое описание технологии изготовления керамзита, принятой на строящемся керамзитовом з-де Сталинградстроя. Основным агрегатом является вращающаяся печь для обжига дробленой глинистой породы; длина 18 и диам. 1,8 *м*. Годовая производительность печи составляет 50 тыс. *м*^{3}. Г. Копелянский

12672. Использование морского песка в качестве наполнителя. Осима (細骨材としての海砂の利用. 大島久次), 建築技術, Кэнтику гидзюцу, Build. Engng, 1956, № 61, 61—71, 21 (япон.; рез. англ.)

В последние годы в Японии в качестве наполнителя при изготовлении бетонов применяется морской песок; содержащиеся в нем соли вызывают коррозию арматуры. Описаны методы определения содержания солей в песке, а также способы защиты арматуры от коррозии, состоящие в добавлении небольших кол-в $NaNO_2$, K_2CrO_4 или других спец. в-в. М. Степанова

12673. Наполнитель для бетона из дробленого известняка. Матер (Crushed limestone aggregates for concrete. Mather Katharine), Mining Engng, 1953, 5, № 10, 1022—1028 (англ.)

12674. Исправление к статье. Пауэрс, Стэйнор «О реакциях между щелочами и заполнителями. Часть I. Химические реакции и механизм расширения» (Errata. Powers T. C., Steinour H. H.), J. Amer. Concrete Inst., 1955, 27, № 4, Part 2 (англ.)

К РЖХим, 1956, 13674.

12675. К вопросу об эквиваленте песка. Лорти (Considérations sur l'équivalent de sable. Lhorty M.), Rev. gén. routes et aérodr., 1956, 26, № 289, 57—64, 67—72 (франц.)

Автор оценивает способ определения эквивалента песка как метод нахождения содержания в заполнителе очень тонких частиц взамен определения показателя пластичности по Аттенбергу. Рассмотрено влияние на точность определения различных факторов (влажности, гранулометрии и др.). И. Смирнова

12676. Применение порообразователей в производстве легкого бетона. Чанда, Миттал (Use of foaming technique to produce lightweight concrete. Chanda S. K., Mittal S. K.), Indian Ceram., 1956, 2, № 12, 371—374 (англ.)

Описаны опыты получения легкого бетона при использовании в качестве пенообразователя спец. препарата «Афрозоль». Применяя его, можно получить бетон, содержащий до 80% вовлеченного воздуха. Блоки из пенобетона имеют об. в. 320—1280 *кг/м*^{3} и предел прочности при сжатии в зависимости от состава 5—43 *кг/см*^{2}. Блок из пенобетона толщиной 75 *мм* (об. в. 480 *кг/м*^{3}) обладает почти такой же теплопроводностью, как слой пробки толщиной 25 *мм*. Усадка пенобетона значительно больше, чем тяжелого бетона. Начальная усадка составляет 0,2—0,5%. Пенобетон рекомендуется применять для не несущих конструкций. И. Смирнова

12677. Гравий и вода как составные части бетона. Анджеевский (Kruszywo i woda jako składniki betonu. Andrzejewski Ludwik), Budown. wiejskie, 1956, 8, № 7, 24—25 (польск).

Описаны характеристики гравия и влияние их на свойства бетона. Е. Стефановский

12678. Увеличение прочности бетона электроосмосом. Поганый (The improvement of concrete strength by electro-osmosis. Pogany A.), Indian Concrete J., 1954, 28, № 1, 15—16 (англ.)

12679. О бетоне, приготовленном на шлакопортландцементе с применением хлористого кальция. Араки (フライアッシュと鹽化カルシウムとを混和したコンクリートについて。荒木謙一), 土木技術, Добоку гидзюцу, 1954, 12, № 12, 11—15 (япон.)

Рассматривается возможность частичной замены цемента в бетоне шлаком и смесью шлака с $CaCl_2$. На основе проведенных опытов автор сделал следующие выводы: при добавке к бетону шлака сроки схватывания несколько увеличиваются, а при добавлении вместе со шлаком $CaCl_2$ срок схватывания уменьшается. Растекаемость р-ра и бетона, при постоянном кол-ве воды, увеличивается по мере увеличения в цементе шлака. При одновременном добавлении в бетон $CaCl_2$ результаты не меняются. При постоянной величине растекаемости кол-во воды при добавке шлака может быть уменьшено. С увеличением добавки шлака прочность в первые сроки уменьшается, а в последующие — увеличивается. Добавление $CaCl_2$ к шлакопортландцементам повышает прочность последних в первые сроки твердения. М. Гусев

12680. Производство огнеупорных бетонов в РНР. Дейкэ (Fabricarea betoanelor refractare in R. P. R. Deică N.), Metalurgia şi constr. maş., 1956, 8, № 2, 48—57 (рум.)

Описана технология произ-ва огнеупорных бетонов (ОБ), применяемая с 1955 г. на двух з-дах РНР. Опыты по использованию ОБ показали, что ОБ, состоящий из портландцемента, марок 300 и 400, с добавкой 30% так называемого «керамич. стабилизатора» (КС) (15—30%) и в качестве наполнителя (85—70%) отходов красного кирпича или шамота, может быть с успехом использован взамен шамотного кирпича для футеровки большинства промышленных печей с т-рой до 900°. В качестве «стабилизатора» используют огнеупорные глины, отходы строительного кирпича, обожженного шамота или боксита; перед смешиванием с цементом стабилизатор должен быть размолот и просеян через сито 0,2 *мм*. ОБ с портландцементом и КС с наполнителем из шамота с огнеупорностью $>1710°$ может быть использован при т-ре до 1300°, а при употреблении основных огнеупорных наполнителей (отходов хромомагнезита, обожженного серпентинита, форстерита и др.) — до 1500°. ОБ с глиноземистым цементом (10—25%) и шамотным наполнителем (90—75%) с огнеупорностью $>1720°$ может применяться до 1400°, а при использовании основных огнеупорных наполнителей, а также обожженного боксита или хромита — до 1550°. Теплоизоляционный ОБ с портландцементом и КС или глиноземистым цементом и с наполнителем из обожженного диатомита, при об. в. 1—1,3 *г/см*^{3}, может быть использован до 1100° в качестве заменителя легковесных огнеупоров. Дан ряд рекомендаций по замене шамотного кирпича ОБ в металлургич., хим. и в пром-сти строительных материалов. Я. Матлис

12681. Опыт и выводы из ускоренного дозревания бетонов на строительной площадке. Мониковский (Doświadczenia i wnioski z przyśpieszonego dojrzewania betonów na placu budowy. Monikowski Edward), Budown. przemysł., 1956, 5, № 7—8, 29—33 (польск.)

С целью ускорения строительных работ рекомендуется изготовление стройдеталей непосредственно на строительных объектах при условии тщательного подбора

материалов, добавления $CaCl_2$ (в зимнее время) и тепловой обработки при т-рах до 75°. Е. Стефановский

12682. Механический метод испытания бетонов без их разрушения. Воина (O metodă mecanică de încercare nedestructivă a betoanelor. Voina H.), Ind. con strucţiilor şi mater. constr., 1956, 7, № 5, 304—307 (рум.; рез. русс., нем.)

Предлагается способ определения прочности бетона, позволяющий осуществлять измерения непосредственно на готовых сооружениях без их разрушения. Для этой цели пользуются прибором, имеющим металлич. маятник длиною 35 *см*, оканчивающийся цилиндром, в котором находится шарик диам. 25 *мм* из твердой стали. Вес цилиндра с шариком 2 *кг*. Второй конец маятника смонтирован на металлич. кронштейне. Прибор устанавливается на вертикальной стене сооружения и поддерживается рукой испытателя, который второй рукой поднимает маятник на 90 или 180° и отпускает его. При ударе шарик оставляет отпечаток в бетоне, размер которого измеряется лупой, и затем с помощью спец. графика определяется прочность бетона. Градуировка прибора осуществляется на различных образцах бетонов, имеющих известную прочность. Я. Матлис

12683. Испытания бетона. Итрехус (Prøvning av betong. Ytrehus Arne), Tekn. ukebl., 1956, 103, № 21, 475—479 (норв.)

Обзор методов испытания бетона. Библ. 15 назв. К. Герцфельд

12684. Контроль и оценка качества бетона. Розенак (The control and testing of concrete quality. Rosenak S.), Indian Concrete J., 1956, 30, № 6, 177—179, 183 (англ.)

Рассматриваются условия, необходимые для получения бетона хорошего качества. Указывается на целесообразность промывки заполнителей (З) и весовой дозировки составляющих, подчеркивается роль правильного назначения В/Ц. Отмечается значение суммарной уд. поверхности З при подборе состава Б. Описан способ определения удобообрабатываемости бетонной смеси по величине коэфф. уплотнения, применимый для пластичных и жестких смесей. Указывается на необходимость тщательного уплотнения Б в конструкциях и применения для этой цели вибрации или вибропрессования. Отмечается, что прочность (П) Б на изгиб при равной П на сжатие зависит от размера и формы зерен крупного З. Контроль П по скорости ультразвука возможен лишь при постоянном составе Б и определенном З. В. Довжик

12685. Задачи в области расчета состава бетона. Попович (Feladatok a betontervezés köréből. Popovics Sándor), Magyar tud. akad. Müsz. tud. oszt. közl., 1955, 15, № 1—4, 261—277 (венг.)

Рассмотрена взаимосвязь В/Ц, консистенции, прочности и состава бетона. Дана ф-ла для определения В / Ц бетонов жесткой и пластичной консистенции:

$$(В / Ц)_{жест} = (60 / C)\,[(3f + d) / 100 + 1{,}40] + 0{,}10$$

$$(В / Ц)_{пласт} = 1{,}20\,(В / Ц)_{жест},$$

где C — кол-во цемента в 1 $м^3$ уплотненного бетона в *кг*; f — весовое кол-во песчаного гравия фракции 0—1 *мм* в %; d — весовое кол-во песчаного гравия фракции 1—5 *мм* в %. Д. Пюшпеки

12686. Международная конференция по вопросам гидротехнического бетона в Чехословакии. Симеонов (Международна конференция по «Хидротехнически бетон» в Чехословакия. Симеонов Иордан), Изв. Техн. ин-та Българ. АН, 1956, кн. 4, 197—203 (болг.)

12687. Исправление к статье: Калоусек «Основные факторы усадки бетонных блоков при сушке» (Errata. Kalousek George L.), J. Amer. Concrete Inst., 1955, 27, № 4, Part 2 (англ.) К РЖХим, 1956, 36751

12688. Новые крупноразмерные силикатные и армосиликатные конструкции. Красный И. М., Строит. пром-сть, 1956, № 8, 36—39

Описываются осваиваемые произ-вом новые виды силикатных и армосиликатных конструкций: сплошные армосиликатные плиты, пустотелый армосиликатный настил, щелевидные блоки и золосиликатные перегородочные плиты. Первые 3 вида изделий изготовляются из обычной силикатной смеси с добавлением в отдельных случаях 80—120 *кг* цемента на 1 $м^3$ массы и перегородочные плиты — из известково-зольной смеси. Плиты и настилы приготовляются из пластичных (штыкование, вибрирование) или жестких смесей (на вибростолах), блоки — из особо жестких смесей (трамбование) и перегородочные плиты — литьем. Марки силикатного бетона приняты для плит в 110 $кг/см^2$, настила — 200 $кг/см^2$ и блоков —50 $кг/см^2$. Прочность золосиликата в контрольных образцах составляет 75—150 $кг/см^2$ при об. в. 1,2—1,4 $т/м^3$. Е. Штейн

12689. Коррозия армированного бетона морскими водами. Эриксен (Sobre la destruccion de hormigon armado a orilla del mar. Erichsen Lothar von), Scientia (Valparaiso), 1955, 22, № 3, 134—136 (исп.)

Описываются причины разрушения армированного бетона (Б) и указываются пути их устранения. Разрушение появляется главным образом в непосредственной близости от берега и характерны только для железобетона. В Б без арматуры не проявляются признаки разрушения в течение многих лет. Возникающие трещины начинаются от места соприкосновения Б с металлом. Поверхность металла вблизи трещин покрыта окисью, которая достигает толщины в 1 *см*. Разрушение армированного Б объясняется тем, что при употреблении крупного песка Б приобретает большую пористость, что способствует проникновению влаги, воздуха и солей к Fe. Кислород, вода и соли создают условия, способствующие окислению Fe. Объем окислившегося Fe увеличивается в 2,8 раза. Изменение объема Fe вызывает растяжение и сжатие Б и возникновение трещин. Необходимо делать бетон непроницаемым для влаги и воздуха. Там, где это невозможно, необходимо отказаться от металлич. арматуры. И. Крауз

12690. Изготовление длинных предварительно напряженных железобетонных желобчатых плит. Перконс (Casting long — span prestressed concrete channel slabs. Persons Hubert H.), Rock Prod., 1956, 59, № 3, 149—151 (англ.)

Описывается технология произ-ва длиннопролетных предварительно напряженных железобетонных желобчатых плит для перекрытий заводских зданий полигонного типа. Длина плит 15,2 *м*. Бетон изготовляется из быстротвердеющего портландцемента. В теплую погоду расход цемента составляет 296 $кг/м^3$ бетона при осадке конуса 2,5—3,25 *см*. В холодную погоду расход цемента увеличивается на 21 *кг* и вводится небольшая добавка $CaCl_2$. Кроме того, производится термообработка твердеющих плит паром с помощью спец. передвижного подогревателя. После 18 час. твердения бетон приобретает прочность 245 $кг/см^2$. В качестве арматуры для предварительного напряжения применяется семижильный кабель диам. 78—93 *мм*. Помимо длиннопролетных плит, на з-де производя ся и сборные предварительно напряженные строительные детали. Б. Левман

12691. Об испытании огнестойкости напряженно-армированного железобетона в Голландии. Куомо (Su alcune prove di resistenza al fuoco di travi di cemento armato precompresso eseguite in Olanda. Cuo-

mo Salvatore), Antincendio, 1956, 8, № 4, 179—189 (итал.; рез. англ., нем., франц., исп.)

Определяли огнестойкость нагруженных напряженно-армированных балок длиной 8 *м* и различного сечения в специально построенной печи. Арматура балок имела эллиптич. и круглое сечение. Т-ра в печи, отапливаемой пропаном, составляла 1200°. При высокой т-ре в балках возникают термич. напряжения. Даны предложения по расчету огнестойкости балок. Приведены диаграммы, пользуясь которыми можно определить крит. т-ру нагрева арматуры и время, в течение которого арматура может выдержать эту т-ру. Опыты продолжаются. И. Смирнова

12692. **Киевский завод железобетонных изделий. Нарижный В. А., Артемцев В. П.,** Бетон и железобетон, 1956, № 9, 310—314

В Киеве осваивается новый з-д железобетонных изделий мощностью 100 тыс. *м*^{3} в год. Стоимость з-да 23 млн. рублей. З-д оборудован одним универсальным широким конвейером, что дало возможность значительно сократить производственную площадь. Приводится подробное описание оборудования. М. Степанова

12693. **Прочность на растяжение раствора и бетона с добавкой «силикона». Мушинский, Флёрек** (Wytrzymałość na rozciąganie zaprawy i betonu z domieszką «silikonu». Muszyński Władysław, Florek Andrzej), Mater. budowl., 1956, 11, № 8, 247—249 (польск.)

Добавка в кол-ве 10% от веса цемента, приготовленная на основе гидрата глинозема и хлорной извести, оказывает положительное влияние на водонепроницаемость р-ра или бетона. Е. Стефановский

12694. **Кислотоупорность и сульфатостойкость цементных растворов. Ямаути, Кондо, Сакаи** (混合セメントの化學抵抗性 山内俊吉，近藤連一，酒井亨），窯業協會誌，Ёгё кёкаиси, J. Ceram. Assoc. Japan., 1954, 62, № 696, 407—410 (япон.; рез. англ.)

12695. **Влияние поверхностноактивных добавок на физико-механические свойства асбестоцемента. Лукошкина Л. А., Давыдова Ф. Л.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та асбеста, слюды, и асбестоцемент. изделий, 1956, № 4, 58—79

Изучалось влияние поверхностноактивных добавок (ПАД), введенных в асбестоцементную суспензию, на свойства суспензии и готового асбестоцемента, а также свойства асбестоцемента, изготовленного на цементе с пластифицирующими и гидрофобизирующими добавками. В качестве ПАД применяли винсол, древесный пек, сульфатно-спиртовую барду (ССБ), нефтяной контакт, пластимент СПА и лейканол. В цементы вводили следующие ПАД: мылонафт, олеиновую к-ту, мылонафт + олеиновую к-ту, ССБ и пластимент СПА. ПАД, введенные в асбоцемент, улучшают его физ.-мех. свойства: повышают предел прочности на удар и изгиб, уменьшают водопоглощение и увеличивают об. вес. ПАД улучшают пластичность свежеотформованного асбестоцементного листа. Наиболее эффективной ПАД из числа исследованных является ССБ в кол-ве 0,15% к весу цемента. При введении в асбестоцементную суспензию она увеличивает пластичность свежеотформованных листов, улучшает распушку асбеста и увеличивает производительность листоформовочных машин. И. Смирнова

12696. **Исследование кинетики и природы поглощения хризотил-асбестом гидрата окиси кальция. Беркович Т. М.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та асбеста, слюды, и асбестоцемент. изделий, 1956, № 4, 19—37

Кинетику поглощения $Ca(OH)_2$ (I) асбестом (А) изучали двумя способами, основанными на методике определения активности кислых гидравлич. добавок. Основные опыты производились на товарном А марки Г-5-60. За первые 10 мин. А поглощает ~20% полного кол-ва I, поглощаемого за 30 суток. Средняя скорость поглощения в первые 10 мин. в 600—700 раз больше, чем в последующие дальние сроки. Предварительная распушка увеличивает поглощение I асбестом. Зависимость между увеличением степени распушки А и поглощением I характеризуется величиной углового коэфф. tgα кривой, описывающей эту зависимость. Установлена возможность характеризовать с помощью величины tgα процессы, происходящие при механич. обработке А на различных аппаратах. Добавка гипса увеличивает поглощение I А в короткие и дальние сроки. Проведенные исследования приводят к выводу о хемосорбционной природе поглощения извести А. И. Смирнова

12697. **Физико-химические основы производства шифера на песчанистом цементе с применением запаривания в автоклавах. Беркович Т. М., Рабинов И. Л., Солнцева В. Л., Смирнов Н. Н.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та асбеста, слюды и асбестоцемент. изделий, 1956, № 4, 3—18

Применяли песчанистые цементы, полученные помолом портландцементных клинкеров различного минералогич. состава с кварцевым песком в соотношении 1 : 1. Цемент размалывали с 3,6% двуводн. гипса до получения 7,5—8,5% остатка на сите № 0085. Применяемый асбест состоял из 50% М-50—60 и 50% П-6-30. Образцы запаривали под давл. 2—15 *ати* при выдержке от 15 мин. до 24 час. и затем подвергали физ.-мех. испытаниям, хим. анализу, рентгеноструктурному и петрографич. исследованию. $Ca(OH)_2$ реагирует с волокнами асбеста с образованием гидросиликатов Ca. Прочность асбестоцемента находится в сложной зависимости от продолжительности и давления запаривания. При достижении высоких показателей прочности автоклавированного асбестоцемента $Ca(OH)_2$, выделяющаяся в процессе гидратации портландцемента, полностью связывается в гидросиликат тонкодисперсным кварцевым песком. Кол-во прореагировавшего песка пропорционально продолжительности запаривания и т-ре. Глубина силикатизации зерен песка возрастает с увеличением давления или времени запаривания. Температурный коэфф. процесса хим. связывания песчанистого компонента при запаривании асбестоцемента равен в среднем 1,2. При кол-ве прореагировавшего песка, обеспечивающем достижение максим. прочности асбестоцемента, расчетная глубина силикатизации зерен песка составляет в среднем 0,3 μ. И. Смирнова

12698 К. **Природные и искусственные каменные материалы в строительстве. Скальмовский** (Naturalne i sztuczne materiały kamienne w budownictwie. Skalmowski W. Warszawa, «Budown. i Architektura», 1956, 242, 1 nlb. s., il., 19.60 zł) (польск.)

12699 К. **Труды III Международного конгресса по химии цемента** (Proceedings of the 3 rd international symposium on the chemistry of cement. London, 1952. London, Cement and Concrete Assoc., 1954, 870 pp., ill.) (англ.)

12700 К. **Новые бетонные заводы. Дембовский, Клоуб** (Nové betonárny. Dembowski Milan, Kloub Jan. Praha, SNTL, 1956, 350, (1) s., il., 22 Kčs) (чеш.)

12701 К. **Кабельный бетон. Проектирование и производство. Клюз** (Beton kablowy. Projektowanie i wykonawstwo. Kluz Tomasz. Warszawa, «Budown. i Architek., 1956, 211, 1 nlb. s., il., 14 zł.) (польск.)

12702 К. **Технология бетона. Елен** (Praktická technologie betonu. Jelen Ladislav. Praha, SNTL, 1956, 407, (1) s., il., 25,80 Kčs) (чеш.)

12703 К. **Методы исследования и характеристика материалов для заливки трещин в бетонном покры-**

тии. Дабен (Méthodes d'examen et caractéristiques utiles des matières de scellement pour joints de revetements en béton. Dabin J. Bruxelles, Centre rech. routières, 1955, ill., 54 Bfr.) (франц.)

12704 К. **Технологические методы улучшения железобетона. Лом** (Technologiai eloirások a betonvasszereléshez. Tervezet. Lomb Marcel. Budapest, Müszaki Kiado, 1955 (1956), 106, l., 10,50 ft) (венг.)

12705 Д. **Исследование морозостойкости бетона. Блэкберн** (A study of variability in concrete freeze-thaw test data. Blackburn Jack Bailey. Doct. diss. Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs; 1955, 15, № 12, 2499 (англ.)

Опыты проведены с бетоном разных составов с использованием трех различных крупных заполнителей и разных цементов, из которых два содержали повышенное кол-во щелочей. Для каждой комбинации заполнителя и цемента готовились четыре смеси. Из каждой смеси приготовлялось 9 образцов. Все образцы подвергались замораживанию при т-ре—27,8°, а затем подразделялись на 3 группы по 3 образца в каждой для оттаивания при т-рах 1,7; 12,8; 37,8°. Образцы, приготовленные из двух смесей, ежедневно подвергались одному циклу замораживания и оттаивания, а остальные образцы — двум циклам. Полученные данные показали, что различие в сопротивлении попеременному замораживанию и оттаиванию в значительной степени зависит от разрушения частиц крупного заполнителя. Выяснилось также, что бóльшее разрушение образцов наблюдалось при условии одноразового замораживания в сутки, нежели двухразового.

П. Зильберфарб

12706 Д. **Исследование бетонов и растворов для зимних работ. Сизов В. Н.** Автореф. дисс. докт. техн. н. Центр. н.-и. ин-т пром. сооружений, М., 1956.

12707 П. **Получение известкового молока с низкой вязкостью. Сугимото, Кондо** (低粘性石灰乳の製法・杉本入一，近藤英男)，[旭硝子株式會社, Асахи гарасу кабусики кайся]. Япон. пат. 2619, 21.04.55

Описаны 2 способа получения известкового молока: 1. 250 *г* CaO гасят 1 *л* воды. Затем берут 500 *см*³ полученного при гашении известкового молока и 500 *см*³ воды и гасят новые 250 *г* CaO, так повторяют несколько раз. 2. 250 *г* CaO гасят 1 *л* щел. р-ра, содержащим 25, 26 *г* NaOH и 1,72 *г* N_2CO_3. Затем новые 250 *г* CaO гасят смешанным р-ром, состоящим из 500 *см*³ известкового молока и щел. р-ра; этот процесс повторяют несколько раз.

З. Завьялов

12708 П. **Изготовление силиката кальция** (Preparation of calcium silicate) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Англ. пат. 731406, 8.06.55

Силикат Ca получают взаимодействием $CaCl_2$ с силикатом щел. металла. Осадок выдерживают при т-ре от 40 до 200—250° в автоклаве в водн. среде, содержащей растворенный хлорид металла. В качестве последнего рекомендуется взять Ca в кол-ве ⩾1% от веса водн. р-ра. Можно также использовать хлористые соли Na, K, Mg, Sr, Ba, Al и Cu. Продолжительность нагревания составляет от 50 час. при 50° до 5 час. при 100°. Готовый продукт применяют в качестве пигмента.

И. Смирнова

12709 П. **Цементные смеси. Кристиани, Кристиани** (Cement mixtures. Christiani F. R., Christiani A. O.) [Christiani & Nielsen]. Англ. пат. 724674, 23.02.55

Состав, использующийся в качестве добавки к портландцементам или подобным ему другим гидравлич. цементам, включает хлорную известь с одним или более добавочными в-вами, которые разлагают эту известь. Добавочные компоненты должны составлять 2, 5% от веса извести. К ним относятся $FeCl_2$, $MnCl_2$, NH_4Cl, $CoCl_2$, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $NiSO_4$, Fe_2O_3, MnO_2 и H_2SiF_6 в количестве 2 *г-экв* на *г-моль* хлорной извести.

П. Зильберфарб

12710 П. **Водоустойчивое покрытие (для бетона, цемента и т. п.). Судзуки** (防水剤製造法・鈴木信一), Япон. пат. 3063, 9.05.55

Алкидную смолу или же денатурированную алкидную смолу растворяют в р-рителе, к полученному р-ру добавляют растворимые соли щел. металлов жирных к-т и жирные масла, все это хорошо эмульгируют и добавляют маннит и соли Ca или вместо солей Ca—известковое молоко, или же соли Al. В результате получают эмульсию, которая и используется для придания цементу, бетону и т. п. водонепроницаемости. Патентуемый состав разводится в воде, из расчета 1 ч. на 3—7 ч. воды, и наносится на поверхность бетона. Примерно через 5 час. образуется прочная водонепроницаемая пленка. Состав может быть нанесен на бумагу, ткань, дерево и т. п., в этом случае плотная водонепроницаемая пленка образуется через 3 часа. Состав содержит (в ч.): 1) алкидная смола 20, бензол 20, льняное масло 2, стеариновокислый натрий 100, маннит 20, $CaCl_2$ 5 и вода 20; 2) денатурированная алкидная смола (смесь льняного или тунгового масла с многоосновными или нейтр. смолами, как напр. ангидрид фталевой к-ты, смола, подогревают до 260—270°, затем добавляют глицерин и вновь подогревают до 200°) 20, льняное масло 5, стеариновокислый натрий 100, бензол 20, маннит 20, гашеная известь 3 и вода 200. Качество материала, пропитанного патентуемым составом. 1. При однократном пропитывании бумага не пропускает воду в течение 7 час., ткань — в течение 8 час. 30 мин. При 2-кратном пропитывании бумага не пропускает воду в течение 26 час., ткань — в течение 31 часа. 2. При однократной обработке составом, разведенным в воде (1 ч. на 3 ч. воды), поверхности бетона и цемента бетон пропускает воду под давл. 3 *атм*—0,1 *см*³/*м*² в час, цемент — под давл. 5 *атм*—0,06 *см*³/*м*² в час. То же самое при обработке металлич. мылами: бетон—1,2 *см*³/*м*² в час и цемент — 0,5 *см*³/*м*² в час. При обработке растворимым стеклом: бетон — 3,3 *см*³/*см*² в час и цемент — 1,7 *см*³/*м*² в час.

З. Завьялов

12711 П. **Долговечный бетон. Китинг** (Weather-resistant concrete. Keating Patrick J., Jr) [Texaco Development Corp.]. Канад. пат. 519536, 13.12.55

Высокая прочность и морозостойкость бетона достигаются за счет введения во влажную бетонную смесь (БС) воздухововлекающей добавки (ВВД), содержащей летучие соединения нафтена: красные сульфокислоты, полученные сульфированием минер. смазочного масла, канифольное масло и нафтенат Na. Введение ВВД в кол-ве 0,002—0,1% от веса цемента приводит к вовлечению в БС 3—6% воздуха.

В. Довжик

12712 П. **Материал для стыкования труб и др. Тейлор** (Joint-making materials for pipes and the like. Taylor Charles H.) [Philplug Products Ltd]. Канад. пат. 511865, 12.04.55

Материал состоит из прядей волокон, в том числе асбестовых, покрытых смесью, которая имеет 70—80% по весу порошкообразного цемента типа портландского (8 ч.), ускоритель твердения цемента (1,25 ч.), представляющего собой карбонаты и силикаты щел. металлов, и добавки гидрата окиси Ca (1 ч.), придающей водонепроницаемость.

И. Смирнова

12713 П. **Способ изготовления массивных или профилированных строительных плит или тел. Фишер, Сидов** (Verfahren zur Herstellung von massiven oder profilierten Bauplatten bzw. Körpern.

Fischer Karl, Sydow Herbert) [Deutsche Erdöl-A.-G.]. Пат. ФРГ 927537, 12.05.55

Предлагается способ изготовления массивных или профилированных строительных плит из различных волокнистых, крошко- и порошкообразных материалов, отличающихся тепло- и звукоизолирующими свойствами (ТЗС), а также эластичностью и негорючестью. Плиты можно изготовлять из древесной стружки, опилок, соломы, камыша, бумаги, отходов текстиля, асбеста, пробки, пробковой муки и т. п. Для этого указанные материалы смешивают с р-ром альгината, применяемого в качестве связующего в-ва, и смесь прессуют под давлением и обрабатывают р-ром в-ва, превращающего растворимый альгинат в нерастворимый, напр. р-ром $CaCl_2$. Так как избыток $CaCl_2$ придает плитам гигроскопичность, то их обрабатывают затем растворимым сульфатом, напр. сульфатом К, Fe или Al. Эта обработка придает материалу одновременно и невоспламеняемость. По снятии давления плиты сушат при повышенной т-ре, напр. при 80°. Механич. прочность, а также ТЗС плит зависят от величины давления, примененного при их изготовлении. Пример. Смесь опилок с равным весовым кол-вом 5%-ного р-ра альгината Na прессуют в форме при давл. 1 *кг/см²*. Через перфорированную крышку, не снимая давления, просасывают 40%-ный р-р $CaCl_2$. Избыток жидкости отсасывают и обрабатывают плиту конц. р-ром K_2SO_4. Жидкость снова отсасывают, давление снимают и плиту сушат при 80°. Готовые плиты имеют уд. вес ~0,3, почти не гигроскопичны, отличаются высокой механич. прочностью и пластичностью, высокими ТЗС. Они могут применяться как обычные строительные плиты, но особенно пригодны как эластичные звукоглушители, настил на полу, для изоляции трубопроводов и холодильных помещений и т. п. К. Бокарев

12714 П. Свободно перемещающееся, некомкующееся, истирающе действующее средство для чистки. Киршенбауэр (Freibewegliches, nichtklumpendes, abschleifend wirkendes Reinigungsmittel. Kirschenbauer Hans George) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. ФРГ 919552, 28.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4730 (нем.)]

Сыпучее, некомкующееся, истирающе действующее средство для чистки состоит в основном из ⩽50% нерастворимого, кремнеземистого, абразивного в-ва (силекса, трепела, полевого шпата, пемзы, вулканич. пепла, пумицита) и 0,5—20% тонкомолотого гидросиликата Mg, в котором MgO и SiO_2 находятся в соотношении ⩾1 : 2, напр., $MgO \cdot 2{,}5\ SiO_2 \cdot H_2O$. Смесь содержит, кроме того, незначительное кол-во в-в (в данном случае с активным анионом) (мыл, сульфокислот или их солей, фосфатов, соды). Е. Штейн

См. также: Техника безопасности 14266

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

12715. Производство технологического кислорода и кислородных установок за границей. Мороз А. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та кислород. машиностр., 1956, № 1, 102—109

Обзор состояния произ-ва технологич. кислорода и кислородных установок в Германии, США, Франции и Англии. Библ. 27 назв. Ю. Петровский

12716. Получение озона в тихом электрическом разряде. Фастовский В. Г., Ровинский А. Е., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 9, 1309—1315

Экспериментально исследован процесс образования озона (I) в трубчатых стеклянных озонаторах (диаметр внутреннего электрода 51 *мм*, средняя ширина разрядного промежутка 3,2 *мм*). Измерено содержание I в сухом O_2 и воздухе при напряжении на внутреннем электроде U = 8÷12,5 *кв* и времени экспозиции τ до 125 сек. Найдено, что процесс озонирования описывается кинетич. ур-нием, полученным в предположении, что скорость образования I постоянна, а скорость разложения I пропорциональна его конц-ии. Приведены значения максим. конц-ий I и константы кинетич. ур-ния для исследованных напряжений; при 12,5 *кв* и τ=2 мин. конц-ия I достигла: в O_2 свыше 6 вес. % и в воздухе — 2,75 вес. %. При озонировании O_2, насыщ. влагой, конц-ия I падает (при других неизменных условиях) на 77—90%. Приведены схема и описание озонатора, который позволяет получать >70 *л/час* газа с содержанием I>5,5 вес. %. Энергетич. выход I в этом аппарате при наибольших конц-иях I составляет ~14 *г* I на *квт/час*; с уменьшением конц-ии I и понижением U выход I заметно увеличивается. А. Ровинский

12717. Компримированная окись углерода. Шулц, Схуневейс, Андерсон (Compressed carbon monoxide. Shultz J. F., Schoeneweis F. J., Anderson R. B.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 8, 1365 (англ.)

Описана установка для разделения газовой смеси $H_2 + CO$, позволяющая получать в течение 6 час. до 2,8 *м³* чистой CO при 70 *ати*. Газовая смесь из баллона проходит адсорбционную очистку и конденсационный сосуд (КС) емк. 2 *л*, охлаждаемый жидким азотом; при этом CO конденсируется, а H_2 удаляется через газовый счетчик. После заполнения КС подача газа прекращается, КС нагревается и CO газифицируется в спец. баллон под требуемым давлением. Адсорбер емк. 1 *л* заполняется активированным углем, аскаритом и силикагелем, которые удаляют следы влаги и CO_2, предотвращая забивку входной и выходной трубок на КС, а также удаляют следы сернистых соединений. Анализ на масс-спектрометре установил наличие в продукте 0,15% H_2 и 0,05% CH_4. Расход жидкого азота на один цикл (2,8 *м³* CO) составляет 25—30 *л*. А. Ровинский

См. также: Разделение смеси Ne, Ar, H_2, O_2, N_2 конвективной диффузией 11096

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

12718. Быстрый способ определения жесткости воды с помощью комлексона. П. П. (Brzi način utvrdivanja tvrdoće vode pomoću kompleksona. P. P.), Tekstilna ind., 1956, 4, № 4, 142—144 (хорв.)

Для определения общей жесткости к 100 *мл* исследуемой воды прибавляют 5 *мл* буферного р-ра с pH 10 (1 *л* р-ра содержит 54 *г* NH_4Cl, 350 *мл* 25%-ного NH_3 и 100 *мг* Zn в виде $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$) и титруют 0,1 *М* комплексоном III (I) в присутствии смеси эриохромчерного Т и метилового красного до зеленого окрашивания. При определении кальциевой жесткости к 100 *мл* воды прибавляют NaOH до pH 12 и титруют I в присутствии мурексида до синего окрашивания. Н. Туркевич

12719. Определение жесткости воды комплексоном III. Хшонц (Oznaczanie twardości wody metodą wąrsenianowa. Chrząszcz Jerzy), Gospod. węglem, 1956, 5, № 6, 131—133 (польск.)

Для определения жесткости катионированной воды (жесткость < 0,02 *мг-экв/л*) применяют титрование комплексоном III (I) при добавлении 0,5%-ного спирт. р-ра эриохромчерного (II). Смесь 50 *мл* дистилл. воды, 5 *мл* стандартного р-ра $CaCl_2$ (0,5 *г* $CaCO_3$ растворяют

в небольшом кол-ве разб. HCl и дополняют водой до 1 *л*), 10 *мл* буферного р-ра (67,7 *г* NH_4Cl и 570 *мл* NH_4OH уд. в. 0,91, в 1 *л*) и 5 капель II титруют 0,01 н. р-ром I до синего окрашивания. Прибавляют 500 *мл* исследуемой воды (жесткость $<$ 0,02 *мг-экв/л*), 30 капель II и продолжают титрование при помощи I. В случае вод с жесткостью $>$ 0,02 *мг-экв/л* титруют 50 *мл* пробы 0,1 н. р-ром I в присутствии 1 *мл* буферного р-ра и 5 капель II. Р-ры I приготовляют с прибавлением 0,05 *г/л* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. При наличии солей тяжелых металлов при титровании прибавляют кристаллик KCN или NaCN. Титр р-ра I вычисляют из результатов титрования стандартного р-ра $CaCl_2$. Н. Туркевич

12720. Определение лигнинсульфоновых кислот в воде посредством хлорной воды. Г а н ч а р ч и к (Oznaczanie kwasów lignosulfonowych w wodzie za pomocą wody chlorowej. G a ń c z a r c z y k J e r z y), Roczn. chem., 1956, **30**, № 1, 331—332 (польск.; рез. англ.)

Разработан новый колориметрич. метод определения лигнинсульфоновых к-т (I) в воде, заключающийся в образовании, при действии хлорной воды, окрашенного в желтый цвет соединения. Для определения берут 100 *мл* воды с pH 6,5—7,5, содержащих до 10 *мг* I, и добавляют 2 *мл* хлорной воды (5 *мг* Cl_2 в 1 *мл*). Через 15 мин. добавляют 0,2 *мл* аммиачной воды и сравнивают полученную окраску с соответствующими стандартами. J. Młodecka

12721. Техника бактериологического анализа с применением мембранных фильтров. Л и д б е р г (Membranfiltermetoden för bakteriologisk undersökning av vatten. L i e d b e r g Å k e), Nord. hyg. tidskr., 1956, **37**, № 5—6, 132—140 (швед.; рез. англ.)

12722. Грибки в загрязненных и сточных водах. II. Техника выделения. III. Грибки в малых загрязненных реках. К у к (Fungi in polluted water and sewage. II. Isolation technique. III. Fungi in a small polluted stream. C o o k e W m. B r i d g e), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 5, 661 — 674; № 6, 790—794 (англ.)

Сообщение I см. РЖХим, 1955, 12122.

12723. Скорость распространения бактериальных и химических загрязнений в почве.— (Die Bewegung bakterieller und chemischer Verunreinigungen im Untergrund. —), Gas- und Wasserfach, 1955, **96**, № 9—10, 325—236 (нем.).

Приведены данные, полученные американскими исследователями. С. Конобеев

12724. Токсичность для пресноводных рыб примесей, содержащихся в сточных водах нефтеперерабатывающих заводов. Т е р н б у л л, Д е - М а н н, У э с т о н (Toxicity of various refinery materials to fresh water fish. T u r n b u l l H a r r y, D e M a n n J. G., W e s t o n R. F.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 2, 324—333 (англ.)

Описана методика и результаты опытов по изучению действия на рыб (окунь) ряда чистых и технич. продуктов, содержащихся в сточных водах (СВ). Конц-ия растворенного O_2 поддерживалась $\geqslant$5 *мг/л*, т-ра 20°, акклиматизация рыб $\geqslant$10 дней. Безопасная конц-ия (БК) для рыб вычислялась по ф-ле: БК = 0,3. $K_{48}^3 : K_{24}^2$, *мг/л*, где K_{48} и K_{24}— конц-ии исследуемой примеси, при которых за время 48- и 24-часовой экспозиции погибало 50% подопытных рыб. Значения K_{24}, K_{48} и БК (*в мг/л*) для CN^- (соответственно) 0,28; 0,28; 0,08; фенола 19; 19; 5,7; тетраэтилсвинца (Pb) 2; 1,4; 0,2; алкиларилсульфоната (додекабензолсульфонат) 4,2; 3,7; 0,86; керосина 2992; 2820; 750; СВ от крекинг-процесса 31; 28; 7 об. %; общезаводский сток 21; 18; 4 об. % (приведены данные о ряде других в-в и объектов). При использовании этих данных на практике необходимо учитывать: состав и свойства воды (жесткость, pH, т-ра), возможные изменения конц-ии токсичного в-ва (летучесть, гидролиз, осаждение), характер рыб, населяющих водоем и пр. Н. Ваксберг

12725. Сточные воды нефтеперегонных заводов и санитарные нормы. II. П о п е с к у (Apele reziduale de la rafinării şi normele sanitare (II). P o p e s c u T e o d o r), Petrol şi gaze, 1955, **6**, № 8, 380—383 (рум.)

Указаны предельно допустимые в водоемах конц-ии токсичных примесей, содержащихся в сточных водах нефтеперегонных з-дов. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 20146 Я. Матлис

12726. Биологические проблемы при очистке промышленных сточных вод. Л и б м а н (Biologische Probleme bei der Reinigung von industriellen Abwässern. L i e b m a n n H.) Österr. Wasserwirtsch., 1955, **7**, № 5—6, 213—126 (нем.)

Для нормального протекания процессов самоочищения водоемов важнейшим фактором является сохранение в них естественного биоценоза организмов, подавляющего развитие патогенных бактерий. Для этого при сбросе промышленных сточных вод необходимо строго регулировать конц-ию содержащихся в них токсичных примесей, а также максимально снижать избыточные дозы реагентов, используемых при их обеззараживании. С. Конобеев

12727. Предварительные опыты использования сульфата меди для уничтожения водной растительности в щелочных водах. Б а н е р д ж и, М и т р а (Preliminary observations on the use of copper sulphate to control submerged aquatic weeds in alkaline waters. B a n e r j e a S a n t i m o y, M i t r a E v a), Indian J. Fish., 1954, **1**, № 1-2, 204—216 (англ.)

В щел. водах применение $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (I) для уничтожения води. растительности (ВР) мало эффективно (осаждение ионов Cu^{2+}). Конц-ия I 10 *мг/л* приводит только к временному увяданию ВР в первые дни. Опыты, проведенные в лаборатории и в прудах, заросших *Ottelia alismoides*, *Limnanthemum cristatum* и *Naias foveolata*, показали, что доза I в 10 *мг/л* оказывается достаточной для полного уничтожения ВР только при понижении pH до 6,0 (полное подавление жизнедеятельности ВР через $\sim$25 суток). Для обработки значительных площадей I подвязывают в мешках к лодкам. Вследствие токсичности высоких конц-ий I для рыб способ применим для очистки заросших и заброшенных прудов. Н. Ваксберг

12728. Комитет санитарной техники и сфера его деятельности. Г р и ф ф и т (The Sanitary Engineering Committee. Its scope and objectives. G r i f f i t h G e o r g e M.), Tappi, 1956, **39**, № 4, 46A, 48A, 50A (англ.)

12729. Будущее общественного водоснабжения. У э й р (Public water supply and the future. W e i r P a u l), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 7, 755—760 (англ.)

12730. Опыт эксплуатации двухпоточных механических фильтров. Т к а ч е н к о В. К., Информ. материалы Мосэнерго, 1955, вып. 8, 53—55

Описаны конструктивные изменения, произведенные на стандартных осветлительных фильтрах напорного типа (диам. 3 *м*) для работы их по схеме двухпоточного фильтрования. Работа на некоагулированной воде показала возможность увеличения производительности фильтров в 2 раза и грязеемкости в 3—4 раза. Промывка фильтров проводилась нефильтрованной водой. В период паводка при работе на некоагулированной воде производительность каждого фильтра снижалась до 10 $м^3/час$, при применении коагуляции — возрастала до 50—60 $м^3/час$. Н. Субботина

12731. **Обеззараживание воды для питьевых целей при помощи препаратов серебра. Ричардсон** (Revolutionary «Katadyn» water filter claimed to be perfect process. Richardson J. B.), Rhodesian Mining J., 1955, 27, № 332, 13—15 (англ.)

Для условий Центральной Африки рекомендуется олигодинамич. метод обеззараживания воды, основанный на бактерицидном действии Ag. Полное обеззараживание воды, содержащей 90 бактерий *Coli* в 1 *мл*, достигается при пропуске ее через трубчатый фильтр из необожженной тонкопористой керамики, поверхность пор которой покрыта металлич. Ag. Подобные фильтры выпускаются с производительностью до 0,14 $м^3/час$. Миним. по производительности (~50 *л/час*) карманный фильтр имеет длину 200 *мм* и весит ~600 *г*. Разновидностью метода является применение Ag в ионной форме с использованием спец. электролизера с Ag-электродами, работающего с 50%-ным выходом по току при напряжении 1,5 *в*. Расчетная бактерицидная конц-ия Ag^+ составляет 100γ/*л*. Производительность таких установок до 230 $м^3/час$. О. Ленчевский

12732. **Эффект известкования воды. Рил, Хартунг, Тейлор** (Effects of lime softening. Riehl Merrill L., Hartung Herbert O., Taylor Frank S.), I. Amer. Water Works Assoc., 1954, 46, № 5, 493—498 (англ.)

Исследованиями бактерицидного эффекта, наблюдающегося при известковании воды, установлено, что при значениях pH 11,0—11,5 и времени контакта ~4 часа наблюдается гибель ~100% микроорганизмов. Эксплуатационные данные показывают, что при времени контакта ~3,5 час. и pH 10,6—10,9 общее кол-во *B. coli* в осветленной воде составляет ~1%, в хлорированной 0,1% от содержания их в исходной воде. Недостатками известкования воды с доведением pH до 10,5—11,5 (рассматривая это мероприятие как обеззараживание) являются: резкое повышение жесткости и корродирующее воздействие на некоторые Zn-содержащие сплавы. О. Мартынова

12733. **Фтор в питьевой воде. Фишер** (Fluor i dricksvatten. Fischer G.), Hyg. revy, 1955, 44, № 3, 124—127 (швед.)

Кариес зубов распространен преимущественно среди населения городов, снабжаемых водой поверхностных источников с невысокой минерализацией. Употребление сладостей, плохой уход за полостью рта также способствуют развитию кариеса. Фторидирование воды (ФВ) предназначается для восполнения недостатка F в организме. Нормальной профилактич. конц-ией F считается 1 *мг/л*. При повышении конц-ии F до 2 *мг/л* развивается флюороз. Конц-ии F ⩾ 5 *мг/л* считаются токсичными. Опыты на животных показали, что для профилактики кариеса имеет значение F лишь в ионной форме, а не в виде каких-либо комплексных или органич. соединений. О. Ленчевский

12734. **Фторидирование воды. I. Влияние концентрации фторидов в питьевой воде на состояние зубов. Коэн. II. Практические методы фторидирования питьевой воды. Вуд** (Fluoridation of water. I. The influence upon teeth of fluorides in drinking water. Cohen B. II. Practical methods of the fluoridation of drinking waters. Wood R. A.), J. Dental Assoc. S. Africa, 1954, 9, № 6, 191—197; 197—204 (англ.)

I. Приведены статистич. данные по отдельным районам Южной Америки, характеризующие связь между конц-ией F^- в питьевой воде и заболеваемостью кариесом (в особенности у детей). Оптимальная конц-ия F^- в питьевой воде в нетропич. районах ~1 *мг/л* F^-, в тропич. районах ⩽ 0,6 *мг/л* F^-.

II. Перечислены методы дефторидирования питьевой воды (адсорбция F при помощи $Al(OH)_3$ и $Mg(OH)_2$ и посредством ионирования). Указаны применяемые при фторидировании воды реагенты (NaF, HF, Na_2SiF_6, H_2SiF_6) и даны их хим. и технологич. характеристики. Рекомендованы оптимальные конц-ии р-ров дозируемых реагентов, условия дозирования и применяемое оборудование. О. Мартынова

12735. **О применении отходов ацетиленового производства для умягчения воды. Гущина М. М.**, Информ. материалы Мосэнерго, 1955, вып. 8, 51—52

На водоочистке, работающей с известкованием воды, проводились опыты по использованию $Ca(OH)_2$, являющейся отходом при произ-ве C_2H_2. Опыты дали положительные результаты. Устранение запаха достигалось подачей в известковый р-р воздуха, а также прибавлением хлорной извести. Н. Субботина

12736. **Гидравлические сопротивления противоточного катионитового фильтра. Воскресенский И. И.**, Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 9, 3—5

Проведено эксперим. определение гидравлич. сопротивления катионитного фильтра на модели диам. 100 *мм* при прямоточном и противоточном фильтровании. Высота слоя катионита (крупный сульфоуголь) изменялась в пределах 0,25—2,61 *м*, скорость фильтрования от 3,44 до 37,4 *м/час*. При противотоке загрузка фильтра несколько расширялась. При прочих равных условиях сопротивление фильтра при противотоке меньше, чем при прямотоке; при скорости фильтрования 3,44 *м/час* — в 9 раз; при 12,9 *м/час* — в 3,6 раза; при 23,25 *м/час* — в 3,4 раза. Увеличение высоты слоя катионита значительно больше отражается на увеличении сопротивления при прямотоке, чем при противотоке. Н. Субботина

12737. **Некоторые особенности совместного H — Na-катионирования. Бабкин Р. Л.**, Электр. станции, 1955, № 8, 15—18

На промышленной установке водоподготовки, работающей по схеме: совместное H— Na-катионирование (1-я ступень), Na-катионирование (2-я ступень), декарбонизация, проводились наблюдения за изменением качества фильтрата после обеих ступеней катионирования. Исходная вода имела общую жесткость 4,0—6,0, щелочность 3,5—5,5 *мг-экв/л*, сухой остаток 300—500 *мг/л*. Отмечено, что фильтры совместного H — Na-катионирования не обеспечивают постоянства качества фильтрата; жесткость изменялась от 20 до 200 *μг-экв/л*, щелочность от 0,3 до 3,5 *мг-экв/л*. Фильтры 2-й ступени оказывали буферное действие как в отношении жесткости (она снижается до 2—5 *μг-экв/л*), так и в отношении щелочности (поддерживалась на уровне 1,9—2,0 *мг-экв/л*). Приводятся выходные кривые, иллюстрирующие работу фильтров 1-й и 2-й ступеней. Н. Субботина

12738. **Снижение щелочности воды при ее обработке. Римберг** (Dealkalization and its application in water treatment. Rimberg Edward), Nat. Engr. 1955, 59, № 11, 24—27 (англ.)

Для целей одновременного умягчения и снижения щелочности воды рекомендуется схема: Na-катионирование — Cl-анионирование с применением сильноосновного анионита, регенерируемого р-ром NaCl с добавлением NaOH (10% от кол-ва NaCl для повышения емкости поглощения анионита). Обработанная вода имеет pH ~8,5, щелочность 0,17—0,34 *мг-экв/л*. Применение схемы рационально для вод с невысокой конц-ией ионов SO_4^{2-} и NO_3^-, так как с повышением их конц-ии возрастают капитальные и эксплуатационные затраты. Н. Субботина

12739. **Анионитовый метод снижения щелочности воды при ее умягчении. Клячко В. А.** В сб.: Исследования по водоподготовке. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 49—53

В лабораторных условиях проверены схемы: 1) последовательного Na-Cl-ионирования воды (пропуск воды через Na-катионитный и Cl-анионитный фильтры);

2) совместного Na-Cl-ионирования. Иониты регенерировались 5-%ным р-ром NaCl. Установлено, что щелочность обработанной воды составляет 0,2—0,4 *мг-экв/л* и лишь в небольшой степени зависит от щелочности исходной воды. Исходной водой служила водопроводная вода, в отдельных опытах в нее добавлялся $NaHCO_3$ Н. Субботина

12740. **Аммоний-натрий-катионирование на сахарном заводе. Лыский А. К.,** Сахарная пром-сть, 1955, № 7, 20—22

Сильно щелочные воды с преобладанием временной жесткости рекомендуется подготовлять для питания паровых котлов (сахарных з-дов) по схеме параллельного NH_4-Na-катионирования: часть воды пропускается через NH_4-катионит, другая — через Na-катионит. Колич. соотношение той и другой воды может изменяться. Работа по этой схеме осуществляется в период до получения на з-де производственных конденсатов, после чего применяется только Na-катионирование. При относительно кратком периоде применения NH_4-Na-катионирования отрицательного действия NH_3 на детали турбин и арматуры не наблюдается. Г. Бенин

12741. **Термическое обессоливание соленой воды. Лестер** (Production of fresh water from salt or brackish water. Leicester J.), Engineer, 1955, 199, № 5172, 338—341 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 30006.

12742. **Дистилляция морской воды. Джарман** (Sea water distillation. Jarman E.), Oil Forum, 1954, 8, № 1 19—20 (англ.)

12743. **Установка для обессоливания воды. Дик** (Water without minerals Dick I. B.), Water and Sewage Works, 1955, 102, № 10, 402—404 (англ.)

Описана схема установки обессоливания воды на электростанции в Нью-Йорке (производительность 1125 *м³/час*), введенной в эксплуатацию в 1954 г. Для снижения щелочности воды применяется Н-катионирование и декарбонизация, после чего следует совместное Н — ОН-ионирование. Предусмотрена возможность регенерации фильтров автоматически, полуавтоматически или вручную. При регенерации фильтров совместного Н — ОН-ионирования р-ры к-ты и щелочи подаются одновременно. Затрата обессоленной воды на регенерацию ~1% от производительности установки. Кремнесодержание воды снижается с 2,4 — 6,3 до 0,02 *мг/л*. Управление установкой сосредоточено в одном месте. Н. Субботина

12744. **Обессоливание воды для питания паровых котлов. Кост** (Déminéralisation de l'eau d'alimentation des chaudières. Costes G.), Chaleur et ind, 1955, 36, № 357, 103—125 (франц.)

Обзор. В США широко применяется совместное Н — ОН-ионирование с использованием сульфокатионитов и сильноосновных анионитов. Перед регенерацией смесь их разделяется гидравлически. В Германии в целях экономии регенерирующих в-в применяется многоступенчатая схема обессоливания, при которой вода последовательно проходит через несколько фильтров, загруженных катионитами различной кислотности и анионитами с последовательно возрастающей основностью. В качестве слабокислотных применяются карбоксикатиониты, сильнокислотных — сульфокатиониты. В. Клячко

12745. **Совместное Н—ОН-ионирование воды. Симпозиум по теории, проектированию промышленных установок и опыту их эксплуатации. Часть II. Опыт эксплуатации. Томпсон, Мак-Гарви, Уонц, Аллинг, Гилвуд, Бабб** (Mixed-bed ion exchange. A symposium covering theory, design of production units, and production results. Part II. Production results. Thompson Joseph, McGarvey Francis, Wantz John F., Alling S. F., Gilwood M. E., Babb David R.), Chem. Engng. Progr, 1953, 49, № 8, 437—442 (англ.)

Описаны типичные операции совместного Н—ОН ионирования со следующими ионитами: 1) сильноосновные аниониты — сильнокислотные катиониты; 2) слабоосновные аниониты — сильнокислотные катиониты; 3) сильноосновные аниониты — слабокислотные катиониты; 4) слабоосновные аниониты — слабокислотные катиониты. Показаны преимущества и недостатки подобных сочетаний для различных случаев водоподготовки и особенности регенерации ионитов. Приведен перечень требований к воде, поступающей на водоподготовку (предельно допустимая конц-ия Al^{3+}, Cl_2 и пр.). Указаны методы предварительной обработки воды в случае высокой конц-ии в ней вредных примесей. Приведены требования к воде для питания паровых котлов высокого давления и данные о стоимости водоподготовки с применением различных схем. Часть I см. РЖХим, 1955, 4345. Н. Кононов

12746. **Получение питьевой воды из высокоминерализованных вод Средней Азии с помощью некоторых отечественных ионообменных смол. Маркарян М. К., Штанников Е. В.,** Гигиена и санитария, 1955, № 9, 6—11

Изучалась возможность применения некоторых марок ионитов (эспатит-1, эспатит-ТМ, АН-2Ф, ЭДЭ-10) для опреснения воды путем последовательного фильтрования через катионитный (эспатит-1) и анионитный фильтры. Изменения в составе обрабатываемой воды характеризовались резким уменьшением конц-ий ионов Ca^{2+},Mg^{2+}, SO_4^{2-}, J^- и F^- и в меньшей степени Na^+ и Cl^-. Аниониты АН-2Ф и эспатит-ТМ обогащают воду формальдегидом, фенолом и сильно повышают ее окисляемость, почему применение их не рекомендуется. Вода, профильтрованная через анионит ЭДЭ-10, не токсична в отношении дафний. Опреснение воды сопровождается ее обеззараживанием. Бактерицидное действие в отношении кишечной палочки объясняется адсорбцией клеток микробов и действием к-т, образующихся в процессе Н-катионирования. Для изучения влияния всего комплекса примесей, извлекаемых из ионитов, были поставлены опыты на кроликах; какие-либо патоморфологич. изменения у них не обнаружены. Эспатит-1 и ЭДЭ-10 могут быть рекомендованы для получения питьевой воды из высокоминерализованных вод Средней Азии. Н. Субботина

12747. **Опыты по обескремниванию питательной воды осадком, получаемым при очистке рассола на предприятиях содовой промышленности. Крыгелова, Кухарский** (Próby odkrzemiania wody do celów kotłowych za pomocą odpadkowego szlamu z oczyszczania solanki w zakładach przemysłu sodowego. Krygielowa W., Kucharski J.), Przem. chem., 1955, 11, № 5, 230—232 (польск.)

Для обескремнивания воды, идущей для питания паровых котлов, использовался осадок, получаемый при очистке рассолов на предприятиях содовой пром-сти; состав осадка (в %): CaO 32,94, MgO 3,15, SiO_2 1,18, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 1,08, CO_2 34,77; NaCl 26,80. Осадок применялся необработанный и после отмывки его от NaCl. Дозы осадка 0,6—1,2 *г/л* вводились в обескремниваемую воду при т-ре кипения; спустя 45 мин. нагревание прекращалось, а после снижения т-ры до 50° прекращалось и перемешивание. При конц-ии SiO_2 в исходной воде ~20 *мг/л*, общей жесткости 2,54 *мг-экв/л* и pH 7,65—8,0 были достигнуты следующие результаты: при дозе 9 *г/л* необработанного осадка — SiO_2 1,2 *мг/л*, Cl^- 1532 *мг/л*, общая жесткость 1,82 *мг-экв/л* pH 9,75; при дозе 10 *г/л* промытого осадка — SiO_2

0,6 *мг/л*, общая жесткость 1,82 *мг-экв/л*, pH 9,3.
О. Ленчевский

12748. Водоподготовка на электростанции Стелла Саут.—(Feedwater treatment at Stella South.—). Engng and Boiler House Rev., 1955, **70**, №10, 328—332 (англ.)

Обработка добавочной воды котлов высокого давления производится по следующей схеме: коагуляция, Н-катионирование, ОН-анионирование (слабоосновный анионит), декарбонизация, совместное Н-ОН-ионирование. Установка состоит из 3 осветлительных фильтров диам. 2,5 *м*, 2 Н-катионитных фильтров диам. 1,8 *м* (высота слоя катионита 1,2 *м*), 2 анионитных фильтров диам. 1,5 *м*, декарбонизатора и 2 фильтров совместного Н-ОН-ионирования диам. 1,35 *м*. Производительность установки нетто 60 *м³/час*. Обработанная вода характеризуется следующими показателями (*мг/л*): сухой остаток < 1, $Fe^{2+} < 0{,}01$, SiO_2 0,05. Защита от коррозии осуществлена с помощью гуммирования и применения кислотоупорных материалов (эбонит, нержавеющая сталь и др.). Применение фосфористой бронзы нежелательно из-за возможности обогащения обессоленной воды медью.
Н. Субботина

12749. Обработка питательной воды промышленных котлов I—IV. Эмерсон (Feed water treatment for industrial boilers. I—IV. Emerson A. G. D.), Steam Engr, 1954, **24**, № 279, 84—86; 1955, **24**, № 280, 142—144; №281, 183—184; № 282, 213—214, 223 (англ.)

Рассматриваются причины образования отложений в питательном тракте промышленных котлов низкого давления (термич. разложение Ca $(HCO_3)_2$; нестабильность воды, обработанной содой и известью; неправильный выбор места ввода реагентов при внутрикотловой обработке воды) и способы их предотвращения (умягчение и стабилизация воды, применение органо-фосфатных смесей, ввод кислых солей, целесообразнее всего $NaHSO_3$ для одновременного поглощения O_2).
Н. Субботина

Для предотвращения коррозии питательного тракта рекомендуется добавка NaOH или части продувочной воды (для поглощения CO_2) и Na_2SO_3 (для поглощения O_2). Целесообразно предварительно деаэрировать воду механич. способом. Для предотвращения накипеобразования в котлах на малых установках при жесткости воды <3 *мг-экв/л* можно ограничиться внутрикотловой обработкой воды (добавка NaOH). При давл. > 13 *ата* необходимо вводить также и фосфаты. Для придания текучести шламу следует добавлять таннин.

Для предотвращения коррозии котлов следует обеспечить гидратную щелочность котловой воды > 3 *мг-экв/л*. Во избежание появления каустич. хрупкости в котловой воде должно поддерживаться соотношение конц-ий $Na_2SO_4/NaOH > 2{,}5$.
Г. Крушель

Образование отложений в паровом тракте обусловлено перебросами котловой воды, для борьбы с которыми рекомендуется применение пеногасителей. Помимо удаления O_2, для предотвращения коррозии, вызываемой также CO_2, рекомендуется аминирование котловой воды (напр., циклогексиламином). При аналитич. контроле котловой воды обязательными являются определения: общей жесткости, щелочности по фенолфталеину, гидратной щелочности и сухого остатка. М. Лапшин

12750. Развитие и современное состояние подготовки питательной и охлаждающей воды. Стах (Entwicklung und derzeitiger Stand der Aufbereitung von Kesselspeisewasser und Kühlwasser. Stach Hans), Braunkohle, Wärme und Energie, 1954, **6**, № 15/16, 306—314 (нем.)

Дана характеристика современного состояния водоподготовки. Приведен ряд схем ионирования, при которых в результате различного сочетания в ионитах функциональных групп ($-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, $-SO_3Na$, $-COONa$ и т. д.) могут осуществляться процессы полного или частного обессоливания и умягчения, декарбонизации и др. Указано, что при процессах ионирования происходит также снижение конц-ии органич. примесей воды (по-видимому, гуминовых к-т); окисляемость в некоторых случаях снижается на 15%. Для снижения кремнесодержания добавочной воды наиболее реальны магнезиальный и алюминатный методы осаждения и, кроме того, ионирование. Приведен график зависимости кремнесодержания пара от давления и кремнесодержания котловой воды. Для обескислороживания воды все большее значение приобретает использование N_2H_4 (конц-ии 2—2,5 *мг/л*). Слишком большие избытки N_2N_4 приводят, однако, к восстановлению защитной пленки Fe_3O_4 и к образованию комплексных соединений с ионами меди типа $Cu[NH_2$-$NH_2]_4(OH)_2$. Большой интерес представляют так называемые редокситы — смолы, вступающие в обратимые окислительно-восстановительные процессы. При фильтровании воды через редокситы происходит ее обескислороживание.
О. Мартынова

12751. К вопросу определения качества пара по щелочности. Желудкова А. М., Говорова Л. С., Информ. материалы Мосэнерго, 1955, вып. 8, 60—64

Показано, что определение щелочности конденсата пара даже при соблюдении оптимальных условий (титрование 0,01 н. р-ром к-ты с двойным индикатором, отсутствие CO_2) и введении поправки на NH_3 дает погрешность (3,5 *μг-экв/л*), превышающую допустимые нормы солесодержания пара. Поэтому определение щелочности может применяться только для выявления резкого ухудшения качества пара.
Н. Субботина

12752. Причины загрязнения пара котлов. Кострикин Ю. М. Электр. станции, 1953, № 1, 6—9

Суммируя результаты наблюдений над солесодержанием (С) котловой воды и пара, автор приходит к следующим выводам. В прямоточных котлах предельное содержание в-в в паре обусловлено их растворимостью в нем. В котлах с естественной циркуляцией следует различать загрязнение пара в докритич. и закритич. области. В первой (когда С пара слабо возрастает с повышением С котловой воды) основную роль играет вынос грубодисперсных примесей котловой воды $Ca_5(PO_4)_3OH$, $(SiO_2)_x$ и др., собирающихся на поверхности раздела пар—вода. В закритич. области (когда С пара резко возрастает с повышением С котловой воды) основную роль играет капельный унос. Докритич. пар представляет собой систему, аналогичную дыму, закритич.— аналогичную туману.
М. Лапшин

12753. Загрязнение водяного пара солями. Шплиттгербер (Verunreinigung von Kesseldampf durch Salze. Splittgerber A.), Energietechnik, 1956, **6**, № 2, 66—59 (нем.)

Критический обзор работ последних лет по вопросам загрязнения пара прямоточных и барабанных котлов и заноса турбин. Отмечается, что представления Ю. М. Кострикина (см. предыдущий реферат) о «докритич.» и «закритич.» паре сталкивается с рядом противоречий как практич., так и теоретич. характера. Автор придерживается концепции существования конц. пленки на поверхности металла и придает большое значение явлению временного исчезновения хорошо растворимых солей из котловой воды (Hide Out) в результате их отложения в виде твердой фазы. На этой теории основано введение калийного режима котловой воды (замена натриевых солей калиевыми, имеющими более высокие т-ры кипения насыщ. р-ров). Явление вспенивания котловой воды связано прежде всего с наличием в ней взвешенных частиц определенных размеров (диам. 0,1—0,01 μ), нейтр. соли при наличии этих ча-

стиц вспенивания не вызывают, в то время как NaOH и Na_3PO_4 ему способствуют. На ряде западногерманских станций эффективным средством борьбы с заносом турбин оказалась добавка в питательную воду Na_2SO_3. Равновесие гидролиза этой соли: $Na_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,NaOH + SO_2$ в зоне насыщ. пара турбины смещено влево. Содержащийся в паре SO_2 связывает NaOH, способствующий образованию отложений. О. Мартынова

12754. **Опыт применения нитратного и чисто фосфатного режима котловой воды на станциях системы Мосэнерго. Желудкова А. М.,** Информ. материалы Мосэнерго, 1956, № 8, 16—19

Для предотвращения хрупких разрушений котельного металла, наряду с мероприятиями по устранению механич. напряжений, на ряде котлов был осуществлен нитратный режим котловой воды (котлы низкого давления) и режим чисто фосфатной щелочности (котлы высокого давления). Имеющиеся наблюдения еще не позволяют оценить влияния указанных измеьений водн. режима. Н. Субботина

12755. **Применение гексаметафосфата натрия для стабилизации циркуляционной воды и фосфатирования котловой воды. Краснова Л. Н.,** Информ. материалы Мосэнерго, 1955, вып. 8, 56—59

Опыт применения $(NaPO_3)_6$ на 3 электростанциях системы Мосэнерго показал, что для устранения накипеобразования в конденсаторах турбин необходимо поддерживать избыток PO_4^{3-} в циркуляционной воде ~ 1 *мг/л* (карбонатная жесткость воды 2,5—6, 1 *мг-экв/л*). С целью поддержания режима чисто фосфатной щелочности котловой воды $(NaPO_3)_6$ подается в котлы высокого давления вместе с Na_3PO_4 в соотношении 1 : 6. Н. Субботина

12756. **Методы удаления накипи из паровых котлов нефтеперерабатывающих заводов. Роман** (Procedee de curățire a depunerilor la cazane de abur dintr-o rafinărie. Roman I.), Petrol și gaze, 1956, 7, № 3, 145—149 (рум.; рез. русс., нем.)

Описаны современные хим. методы удаления накипи и изложен опыт применения комбинированной промывки горячими щел. р-рами с последующей продувкой влажным паром труб котлов среднего давления производительностью 45 *т* пара в час. Метод позволил полностью отказаться от механич. очистки труб. Я. Матлис

12757. **Водород-натрий-катионитовый способ водоприготовления и связанная с ним коррозия питательного тракта. Михайленко П. С.,** Информ. материалы Мосэнерго, 1955, вып. 8, 26—29

Приведены результаты наблюдений за коррозией отдельных элементов питательного тракта (трубопроводы, баки) на одной из электростанций системы Мосэнерго. Н. Субботина

12758. **Опыт работы котлов 64 *ат* с большим добавком конденсата производства. Чернявский В. М.,** Информ. материалы Мосэнерго, 1955, вып. 8, 20—25

В общем балансе питательной воды конденсат, возвращаемый на ТЭЦ тепловыми потребителями, составляет до 60%. В результате коррозии конденсатного тракта в котлы поступает большое кол-во продуктов коррозии (конц-ия Fe^{2+} в конденсате 0,5—1,5 *мг/л*), способствующих образованию отдулин на экранных трубах. Для их предотвращения на ТЭЦ применяются: периодич. кислотные промывки, повышенные продувки и усиленное фосфатирование. Н. Субботина

12759. **Водный режим котлов высокого давления на электростанциях Мосэнерго. Чернова Л. А., Асеева А. В.,** Информ. материалы Мосэнерго, 1955, № 8, 3—15

Отмечаются трудности, связанные с коррозией оборудования, низким качеством конденсата, возвращаемого с произ-ва, повышенным уносом SiO_2 с паром. Рекомендуется повысить требования к чистоте пара (кремнесодержание $\leqslant 0{,}01$ *мг/кг*, солесодержание $\leqslant 0{,}1$ *мг/кг*), осуществлять обескремнивание добавочной воды, производить очистку конденсата. Н. Субботина

12760. **К статье Жака «Химические основы подготовки питательной воды для локомотивов». Фоньяд** (Pripomienky k článku J. Žáka «Uprava napájacích vôd pre lokomotívy očami chemika». Fónyad József), Dopravní techn., 1955, **3**, № 6, 156—159 (словац.)

Отмечена ошибочность одновременного применения NaOH и Na_2CO_3 ввиду содержания в воде растворенной CO_2. Применение для замедления коррозии смолистых в-в сульфитных щелоков и вытяжек из древесины дуба не дало положительных результатов. Эффективными были вытяжки из *ольхи* (*Alnus glutinosa* Gaertn.), содержащие до 7% колл. в-в. Правильная обработка воды позволила повысить продолжительность работы паровозных котлов без промывки с 2000 *км* до 8000 *км*. Начало см. РЖХим, 1956, 23255. С. Яворовская

12761. **Обработка охлаждающей воды. Фицпатрик** (El tratamiento del agua de refrigeración. Fitzpatrick L. W.), Ingeñieria e ind., 1956, **24**, № 265, 89—92 (исп.)

12762. **Применение гексаметафосфата натрия в технике водоподготовки. Апельцин И. Э., Золотова Е. Ф.** В сб.: Исследования по водоподготовке. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 93—115

Рассматривается применение $(NaPO_3)_6$ (I) для борьбы с коррозией стальных труб, предотвращения образования карбонатных отложений и выделения $Fe(OH)_3$ из воды, содержащей Fe^{2+}, а также для удаления карбонатных и железистых отложений. Исследование коррозионных процессов в присутствии I (проведенное с применением радиоизотопа Ca^{45}) показало, что защитное действие $(NaPO_3)_6$ обусловлено образованием на катодных участках труднорастворимых комплексов типа $Me[Me_2(PO_3)_6]$, главным образом $Ca[Ca_2(PO_3)_6]$. Скорость протока воды влияет на защитное действие, которое быстро возрастает при скоростях $> 0{,}4$—0,5 *м/сек*. При малых скоростях I не может рассматриваться как эффективный замедлитель коррозии. Дозу I рекомендуется определять из соотношения $C_{(NaPO_3)_6} : C_{Ca^{2+}} < 3{,}5$. При применении I для обработки воды систем оборотного охлаждения рекомендуется исходить из величины наибольшей (допустимой) щелочности циркуляционной воды, для подсчета которой дается следующая эмпирич. ф-ла: $Щел_ц = 7 - 0{,}15\,(C_{Ca^{2+}} : 20 - Щел_д)$, где Щелц — наибольшая щелочность циркуляционной воды, *мг-экг/л*; Щелд — щелочность добавочной воды в *мг-экв/л*; $C_{Ca^{2+}}$ — конц-ия Ca^{2+} в добавочной воде в *мг/л*. Исследование скорости растворения $Fe(OH)_3$, задержанного песчаным фильтром, показало пригодность для целей удаления этих отложений р-ров I с конц-ией 0,1—0,5%. Даны указания по приготовлению и дозированию р-ров. Н. Субботина

12763. **Биохимическое окисление. Эккенфелдер, Мур** (Bio-oxidation. Eckenfelder W. W., Jr., Moore T. L.), Chem. Engng., 1955, 62, № 9, 189—206 (англ.)

Рассчитанное на инженеров-химиков изложение основ биохим. окислительных процессов, используемых при очистке сточных вод. Изложены принципы устройства и проектирования биофильтров и аэротенков. М. Губарь

12764. **Использование или сброс сточных вод? Риган** («Wastes: utilisation or disposal?». Regan C. J.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 3, 212—220 (англ.)

Общие соображения. Библ. 29 назв. М. Лапшин

12765. **Развитие очистки и сброса сточных вод в Австрии. Зейдлинг** (Development in the treatment and disposal of sewage in Austria. Seilding Josef E.), J. and Pros. Inst. Sewage Purific., 1955, № 3, 221—223 (англ.)

12766. **Биологическая коагуляция в процессе отстаивания бытовых сточных вод. Стоунс** (The occurrence of biological flocculation during the sedimentation of sewage. Stones T.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1953, № 4, 337—338 (англ.)

В параллельных опытах по отстаиванию в течение 18 час. необеззараженных и обеззараженных (добавлением $HgCl_2$) бытовых сточных вод (СВ) наблюдались следующие изменения их состава. Исходная СВ: грубодисперсные примеси 123,5 *мг/л*; 4-часовая окисляемость 92,5 *мг/л*; аммонийный N 40,6 *мг/л*; необеззараженная СВ (соответственно): 169,5; 73,3; 44,1; обеззараженная СВ: 127,8; 93,8; 39,8. Таким образом, в процессе отстаивания происходит не только чисто механич. осаждение грубодисперсных примесей, но также частичное разложение органич. в-в под действием микроорганизмов. С. Конобеев

12767. **Влияние продолжительности отстаивания на химическое осаждение. Стоунс** (The influence of settling time on chemical precipitation. Stones T.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1953, № 4, 339—340 (англ.)

Определялся эффект очистки бытовых сточных вод (СВ) различными дозами CaO (**I**), H_2SO_4 (**II**) и $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$(**III**) при 2- и 18-часовом отстаивании. Контроль очистки — снижение 4-часовой окисляемости. При 2-часовом отстаивании дозы **I** до100 *мг/л* и **III** до 150 *мг/л* не оказывают практич. влияния на эффект очистки; дозы **II** до 150 *мг/л* снижают его на ~5% (по сравнению с необработанной СВ). При увеличении доз реагентов эффект очистки возрастает: для **I** при дозе 500 *мг/л* на 30%; для **II** при дозе 350 *мг/л* на 8%; для **III** при дозе 350 *мг/л* на 30%. При 18-часовом отстаивании наблюдается резко выраженное снижение эффекта очистки: для **I** при дозе 120 *мг/л* на 11%; для **II** (тоже) 220 *мг/л* на 20%; для **III** — 8 *мг/л* на 9%. При дальнейшем повышении доз реагентов наблюдается повышение эффекта очистки, имеющее оптимум для: **I** при дозе 500 *мг/л* (36%); для **II** (тоже) 400 *мг/л* (3%); для **III** — 500 *мг/л* (20%). Н. Ваксберг

12768. **Роль фотосинтеза в обработке сточных вод. Осуолд, Готас** (Photosynthesis in sewage treatment. Oswald William J., Gotaas Harold B.), Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1955, **81**, № 686, 27 (англ.)

Изучался процесс фотосинтеза на водорослях *Chlorella* как метод очистки сточных вод (СВ) в окислительных прудах. Предлагается определение размеров прудов производить по следующим ф-лам, исходя из положения, что интенсивность света на дне пруда равна нулю: $D = dhc_c / FT_c 1000S$ и $d = \ln I_i / c_c \alpha$, где D — время пребывания воды в пруду, сутки; d — глубина пруда, *см*; S — инсоляция, *кал/см*^{2} в день; h — теплота, выделяемая клетками водорослей; c — конц-ия водорослей, *мг/л*; F — коэфф. использования света; T_c — температурный коэфф.; I_i — интенсивность света на поверхности; α — коэфф. поглощения. Разбираются хим., биологич., конструктивные и экономич. факторы, влияющие на практич. применение фотосинтеза, как метода очистки СВ. Указывается на необходимость дополнительного изучения в-в, поглощаемых водорослями из СВ и в-в, выделяемых ими. С. Стефанович

12769. **Дискуссия по докладу: Осуолд и Готас «Роль фотосинтеза в обработке сточных вод». Заключительное слово авторов.** (Discussion of «Photosynthesis in sewage treatment» by William J. Oswald and Harold B. Cotaas. (Closure). Oswald William J., Gotaas Harold B.), J. Sanit. Engng Div. Amer. Soc. Civil Engrs, 1956, № 2, 932-9 — 932-12 (англ.)

Существуют два типа окислительных прудов: 1-й тип, где главным источником O_2 является атмосферный воздух, приток O_2 мал, окислительный процесс идет медленно, сточные воды (СВ) задерживаются в пруду до 30 суток, в илах возникают анаэробные процессы; 2-й тип, где основным источником O_2 является фотосинтез, осуществляемый водорослями, приток O_2 значительно больший, пруд имеет меньшую площадь, менее глубок, солнечные лучи проникают до дна, очистка СВ идет в несколько раз быстрее и срок задержки СВ в пруду более короток. Одновременно с очисткой СВ идет накопление водорослей (на единицу площади в 10—14 раз большее кол-во, чем в прудах 1-го типа). Снижение БПК окисленных СВ (после удаления водорослей) доходит до 95—97%, число *Coli*-бактерий (после фильтрования через песок) падает с 10^7—10^8 до 10^2—10^4. В течение лета при хорошей погоде с ~3800 *м*^{3} бытовых СВ можно получить > 1 *т* высушенных водорослей, содержащих 45—55% белков, углеводов и жиров и являющихся ценным пищевым продуктом для животных. Н. Ваксберг

12770. **Дискуссия по статье: Томлинсон, Холл «Очистка бытовых сточных вод на двухступенчатых фильтрах с перемежающимся фильтрованием при отстое и без отстоя после первой ступени».** (Discussion on paper by T. G. Tomlinson, M. Sc., and H. Hall: Treatment of sewage by alternating double filtration without settlement of primary effluent. —) J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 1, 55—56 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 16935

12771. **Дискуссия по статье: Ранкин «Оценка трех методов работы биофильтрационных установок». Хомак** (Discussion of the performance of biofiltration plants by three methods. Proceedingsseparate № 336. Homack Peter), Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1954, 80, № 481, 17—27 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 29486

12772. **Проектирование канализации и очистных сооружений для бытовых сточных вод. Грабб** (The design of sewerage and sewage disposal works. Grubb E. Dixon), J. Instn. Municip. Engrs, 1955, 82, № 3, 101—110 (англ.)

Дан ряд замечаний по устройству и эксплуатации канализационной и дождевой сети, а также по очистке бытовых сточных вод (СВ). При проектировании содержание сухого в-ва в СВ принимается равным 40 *см*^{3} на 1 человека в сутки; влажность осадка после 24 час. уплотнения 97,5%, после 7 суток —95%, с возможностью доведения ее до 90% (при более длительном времени). Для населенных пунктов до 50 000 жителей более экономичны биофильтры (2-ступенчатые с рециркуляцией предпочитаются одноступенчатым). Ненормированное пользование детергентами вызывает эмульгацию масел и жиров. Катионноактивные детергенты весьма токсичны. Для подсушивания осадков (6 месяцев) на 1 человека требуется 0,21 *м*^{2} площади. Для сброженного осадка эта норма может быть сокращена в 2 раза. Несброженный осадок после подсушивания на иловых площадках до влажности 50% не усваивается в почве. Сброженный осадок после подсушивания до 30% влажности может быть использован в качестве удобрения. С. Конобеев

12773. **Факторы, влияющие на очистку бытовых сточных вод, которые должны учитываться при проектировании канализационной сети. Фрейзер** (Factors in sewer design that affect sewage purification.

Fraser Jas. McL.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1953, № 4, 316—322 (англ.)

Основными факторами, влияющими на режим работы очистных станций, являются: неравномерность расхода сточных вод, инфильтрация грунтовых и дождевых вод в канализационную сеть, наличие устройств, регулирующих сброс ливневых вод, вентиляция и конструкция сети. С. Конобеев

12774. **Первая крупная станция очистки сточных вод, сбрасываемых в реку Теннесси. Уисман** (Tennessee's first major sewage treatment plant. Whisman J. W.), Amer. City, 1956, 71, № 8, 97—100 (англ.)

12775. **Северная станция очистки сточных вод в Ройал-Танбридж-Уэлс. Бишоп** (Northern Sewage Works Royal Tunbridge Wells. Bishop Hugh P.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 3, 237—241 (англ.)

12776. **Схема канализации и очистки сточных вод в Уилмингтоне. Риттер** (The Wilmington, Delaware sewerage system, Ritter Roy H.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 5, 644—650 (англ.)

12777. **Отчет о 1-й Конференции по промышленным сточным водам (Онтарио 19—22 июня 1955 г.)** (Disposal of industrial wastes.—), Canad. Chem. Process., 1955, 39, № 9, 42, 44, 46 (англ.)

12778. **Очистка промышленных сточных вод. Блэк** (Industrial waste treatment as varied as inductry. Black Hayse H.), Givil Engng, 1955, 25, № 10, 96—103, 158—159 (англ.)

Дана краткая характеристика состава примесей и методов очистки сточных вод следующих отраслей пром-сти: черной металлургии и проката, автомобильной, металлообрабатывающей (гальванич. установки), нефтеперерабатывающей, коксохим., текстильной, бумажной, пищевой (консервной), мясной, молочной, кожевенной, фармацевтич., органич. синтеза. Л. Милованов

12779. **Закачка промышленных сточных вод в глубокие скважины. Хенкел** (Deep-well disposal of chemical wastes. Henkel H. O.), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 12, 551—554 (англ.)

Описаны 2 действующие скважины для закачки сточных вод (СВ) от произ-ва адипонитрила (промежуточный продукт произ-ва найлона). СВ являются конц. р-ром NaCl с небольшим содержанием других солей и органич. в-в. До закачки в скважины СВ отстаиваются и проходят угольные фильтры. Общая глубина скважин ~1,5 *км*. Скважины оборудованы 2 обсадными трубами (одна идет до дна скважины, другая, наружная, защищающая поверхностные слои почвы, — до глубины 600—700 *м*) и внутренней трубой, подающей СВ (заканчивается на глубине ~1,2 *км*). Кольцевое пространство между подающей СВ и внутренней обсадной трубой заполняется пресной водой или дизельным маслом. Во внутренней обсадной трубе на глубине <1,2 *км* имеются отверстия для выпуска СВ в грунт. Зоны выпуска расположены в песчаных водопроницаемых пластах. Необходимо соблюдать следующие условия, препятствующие заиливанию зоны выпуска: СВ должны быть свободны от грубодисперсных примесей, не должны давать осадков с подземными водами, не должны в течение 8 час. давать осадка при нагревании до 60° (т-ра зоны выпуска). В скважину не должен поступать воздух, замедляющий поглощение СВ и окисляющий Fe^{2+} подземных вод с образованием осадка. За 2,5 *г* эксплуатации через 2 скважины закачено в грунт ~ 380 000 *м*³ СВ. Н. Ваксберг

12780. **Исследование работы отстойников типа Дорра. Морх** (Výzkum čisticího efektu Dorrovych nádrží. Morch V.), Vodni hospodářství, 1955, 5, № 12, 428—431 (чеш.)

Эффективность работы отстойников типа Дорра, применяемых для очистки сточных вод (СВ) коксохим., металлургич. и углеобогатительных з-дов, зависит от уд. веса грубодисперсных примесей, вязкости и т-ры СВ, глубины и формы отстойников. При конц-ии грубодисперсных примесей 200—300 *г/л* в результате простого отстаивания достигается снижение ее для СВ: коксохим. з-дов на 90—96%; сталелитейных 98—99,5%; углеобогатительных 70—84%. Применение коагуляции ($FeCl_3$ в дозах 20—30 *мг/л*) несколько повышает эффект очистки, но образующийся осадок менее плотен. С. Яворовская

12781. **Очистка сточных вод металлообрабатывающих заводов. Ланси** (Integrated treatment for metal-finishing wastes. Lancy L. E.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 9, 1117—1125 (англ.)

Сточные воды (СВ) цехов гальванич. покрытий делятся на конц. (использованные кислые травильные р-ры, щел. р-ры, р-ры от пассивирования) и на разб. (промывные воды). Кол-во конц. СВ невелико и обработка их относительно проста. Кол-во разб. СВ значительно больше и они требуют полной хим. очистки. СВ, содержащие комплексные цианиды Cu, Zn и Cd, обрабатывают Cl_2 или $CaOCl_2$ в дозах, обеспечивающих избыток Cl_2 30—80 *мг/л*; pH должен быть равен 9—10,5. При этом сперва образуются цианаты (р-ция заканчивается очень быстро), а затем происходит их окисление до CO_2 и N_2 (2—4 часа; избыток Cl_2 ускоряет р-цию). При обработке СВ, содержащих Cu, необходима добавка $CaCl_2$ или CaO. Очищ. СВ могут быть повторно использованы. Вода оборотного цикла должна освежаться каждые 2—4 месяца из-за накопления в ней NaCl, Na_2CO_3 и др. Очистку промывных вод от процессов меднения производят, переводя Cu^{2+} в кислой среде в труднорастворимый $Cu_2Fe(CN)_6$: $Na_4Fe(CN)_6 + 2Cu^{2+} \rightarrow Cu_2Fe(CN)_6 + 4Na^+$. Применяющийся $Na_4Fe(CN)_6$ не токсичен; избыточная конц-ия его должна быть равна 200—400 *мг/л*. Очистку промывных вод от процессов пассивирования, содержащих хромовую к-ту, производят, восстанавливая сперва 6-валентный Cr в 3-валентный, а затем осаждая Cr^{3+}. Лучшим реагентом для восстановления Cr^{VI} является SO_2; р-ция протекает быстро, pH р-ра поддерживается низким в результате образования H_2SO_4; осаждение Cr^{3+} производят р-ром Na_2CO_3 при pH 6—8. Осадок $Cr(OH)_3$ является товарным продуктом. См. также РЖХим, 1955, 32354. Л. Милованов

12782. **Обезвреживание и нейтрализация сточных вод гальванических установок. Эльснер** (Die Entgiftung und Neutralisation der Abwässer aus galvanischen Anlagen. Elssner G.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, 46, № 10, 452—461 (нем.)

Указания для персонала промышленных предприятий по обезвреживанию гипохлоритом или хлорной известью циансодержащих сточных вод (СВ) и хромсодержащих СВ восстановителями ($FeSO_4$, $NaHSO_3$) в кислой среде с последующей нейтр-цией $Ca(OH)_2$, сопровождаемой осаждением тяжелых металлов. Краткие сведения о законоположениях в ФРГ по выпуску производственных СВ в городскую канализацию и в водоемы. М. Губарь

12783. **Очистка сточных вод путем химической обработки и последующего окисления на высоконагружаемых биофильтрах. Старр** (Combined chemical treatment and high rate filtration. Starr John T.), Wastes Engng, 1955, 26, № 5, 227—230 (англ.)

Рекомендуется следующая схема очистки СВ, содержащих органич. примеси, смазочные масла, нефть, фенолы, механич. примеси, травильные р-ры, хром и др. СВ подвергаются предварительному отстаиванию (удаление осадков и всплывающей нефти и масел),

pH их доводится до 8, а затем они коагулируются $FeSO_4$ и $Ca(OH)_2$. После отстаивания осветленные СВ поступают на высоконагружаемые биофильтры, пройдя которые отстаиваются еще раз и могут быть сброшены. Все осадки поступают в накопитель. Л. Милованов

12784. **Повторное использование промывных вод после очистки их методами ионирования. Бьюлтман, Майндлер** (Rinse water re-use by ion exchange. Bueltman Charles, Mindler A. B.), Plating, 1955, 42, № 8, 1012—1018 (англ.)

Обзор технологич. схем ионирования промывных вод цехов гальванич. покрытий с приведением технико-экономич. показателей Н. Субботина

12785. **План исследования сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Деннис** (Plan for surveying refinery waste streams. Dennis A. P., Jr), Petrol. Engr, 1954, 26, № 9, C-14 — C-19 (англ.)

Обследование должно начинаться с выбора точек отбора проб для получения характеристики отдельных стоков. Отбор проб должен производиться в течение нескольких часов при помощи рекомендуемых автором пробоотборников. При хим. анализе отобранных проб в первую очередь должны определяться pH, кислотность или щелочность, сульфиды и меркаптаны. Дифференциация общего стока на отдельные составляющие и выяснение причин загрязнения того или иного частного стока способствует более целесообразному канализованию з-да. Л. Милованов

12786. **Коагуляция сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Уэстон, Мерман** (Chemical flocculation of refinery waste. Weston Roy F., Merman R. G.), Oil and Gas J., 1954, 53, № 15, 118—121; Petrol. Engr. 1954, 26, № 11, C-35 — C-38, C-40 — C-42, C-44 — C-48 (англ.)

Описана схема станции очистки сточных вод (СВ) крекинг-завода в Филадельфии. СВ поступают в отстойники, из которых отделившаяся нефть возвращается в произ-во, а осадок обезвоживается на вакуум-фильтрах и сжигается. Вода, выходящая из отстойника нейтрализуется известью (нейтрализаторы оборудованы мешалками турбинного типа и автоматич. pH-метрами) и коагулируется $FeCl_3$ или другими коагуляторами. Осадок обезвоживается на вакуум-фильтрах и сжигается. Очищ. СВ сбрасывается в реку. Л. Милованов

12787. **Биохимическое окисление сточной воды, содержащей нефть, на опытных биофильтрах. Остин, Михан, Стокем,** (Biological oxidation of oil-containing waste waters...in pilot scale trickling filters. Austin R. J., Meehan W. F., Stockham J. D.), Industr. and Engng Chem. 1954, 46, № 2, 316—318 (англ.)

Эффективность очистки проверялась по содержанию в профильтрованной воде нефти и фенолов,по величине ВПК и по порогу запаха. Варьировались: разбавление сточной воды (СВ), суточная подача ее на биофильтр и кратность рециркуляции (от 0,5 : 1 до 2 : 1). Фильтрующий материал — куски известняка 6 — 7,5 *см*, высота биофильтра ~1,8 *м*, диам. ~1,1 *м*. Средний состав исходной СВ (*мг/л*) : нефть 79; БПК 56; ХПК 9,9; фенолы 2,2; аммиак 3,4; фосфаты 0,2; взвешенные в-ва 15; pH 7,1. Скорость фильтрования — от 9,5 до 47 $м^3/м^2$ в сутки. При нагрузке БПК~0,19 $кг/м^3$ в сутки снижение БПК достигало 85%; при 1,4 $кг/м^3$ — 52%. При нагрузке нефти 0,75 $л/м^3$ в сутки снижение ее конц-ии достигало 60% (без рециркуляции); при 7,5 $л/м^3$—37%. Рециркуляция с кратностью 2 : 1 повышает эффект удаления нефти на 10—15%, но мало влияет на снижение БПК. Н. Ваксберг

12788. **Состав вод, получаемых при полукоксовании, газификации и гидрировании топлива. Мейснер** (Zusammensetzung der Starkwässer der Schwelereien, Gas-und Hydrierwerke. Meissner Bernhard), Wasserwirtschaft- Wassertechnik, 1954, 4, № 6, 218—221 (нем.)

На основании исследований (РЖХим, 1956, 23267) дана обобщенная характеристика сточных вод (СВ) по соотношению конц-ий отдельных примесей. Установлены следующие ряды (в порядке убывания конц-ий) для газогенераторных СВ: фенолы, органич. к-ты, NH_3, CO_2, неорганич. S-соединения, N-основания, спирты, альдегиды, кетоны; для СВ от гидрирования угля: NH_3, H_2S, фенолы, органич. к-ты, CO_2, N-основания, спирты, альдегиды, кетоны. Соотношение содержания органич. и неорганич. примесей для первых СВ равно 2,5 : 1; для вторых 1 : 2,5. Органич. примеси СВ в основном состоят из фенолов; соотношение содержания фенолов и остальных органич. примесей колеблется 1 : 1—2 : 1; примерно таково же соотношение NH_3 и CO_2 + неорганич. S-соединения. Отдельные фенолы располагаются в следующем убывающем порядке: крезолы, C_6H_5OH, пирокатехин, резорцин, ксиленолы, пирогаллол, гидрохинон, флороглюцин. Перманганатная окисляемость численно равна 7-кратному содержанию фенолов; $БПК_5$ — общему содержанию органич. примесей. О. Мартынова

12789. **К вопросу об извлечении фенола из разбавленных водных растворов. Майдановская Л. Г., Глумов И. Л.,** Уч. зап. Томский ун-т, 1955, № 26, 79—86

Исследовались различные методы выделения и разрушения фенола (I) в водн. р-рах с целью применения их для обезвреживания фенольных сточных вод. По методу экстракции хорошие результаты получены с хлопковым маслом. Лучшими в качестве сорбентов оказались активный уголь и древесные опилки (последние предварительно обрабатывались H_2SO_4 и $NaOH$). Методы аэрации и электрохим. не дали положительных результатов. Обработка водн. р-ров I $KMnO_4$ и Cl_2 мало эффективна и требует большого расхода реактивов. Эффективным оказался метод нитрования с последующей сорбцией древесными опилками. К 4%-ному водн. р-ру I добавлялась HNO_3 (уд. в. 1,37) в весовых соотношениях к I 1 : 1 — 1 : 3, и смесь оставлялась на сутки. В выпадающей смолообразной массе до 65% от исходной конц-ии I находилось в виде *о*- и *п*-нитрофенола, остальное смола. Остаточная конц-ия I в воде < 0,2% от исходной. Доизвлечение I проводилось фильтрованием воды через древесные опилки. А. Фихман

12790. **Очистка сточных вод углеобогатительных фабрик. Брада** (Čištěníí odpadních vod z prádel unlí. Brada M.), Vodni hospodářství, 1955, 5, № 5, 171—174 (чеш.)

Описаны способы очистки сточных вод (СВ) углеобогатительных ф-к, содержащих 56—120 *г/л* грубодисперсных примесей. Осаждение неуглеродистых примесей размером < 1 *мм* ускоряется добавкой $Ca(OH)_2$, $FeSO_4$ и крахмала (без добавок за 32 часа оседает 25,8% взвеси, в присутствии добавок — 34,0%). Скорость и полнота осаждения углеродистых примесей определяются их уд. весом, размерами, т-рой СВ, площадью очистного сооружения. При высоте слоя СВ 20—30 *см* для осаждения частиц размером 0,01 *мм* нагрузка СВ на отстойнике должна быть 1,92 $м^3/м^2$ в сутки. Осадок, обезвоженный на вакуум-фильтрах, содержит ~30% влаги. Высушенный осадок (в виде порошка или брикетов) используется в качестве топлива. В основу проектирования очистных устройств должны быть положены кривые скорости осаждения грубодисперсных примесей, а также должен учитываться хим. и физ. состав СВ. С. Яворовская

12791. **Очистка сточных вод бумажной и сульфит-целлюлозной промышленности. Страка** (Čištení odpadních vod papírenských a sulfitových. Straka

P.), Vodní hospodářství, 1955, 5, № 12, 426—428 (чеш.)

Сопоставляются результаты очистки сточных вод (СВ) бумажной и целлюлозной пром-сти методами осаждения, флотации и фильтрования. Два первые метода позволяют снизить конц-ию грубодисперсных примесей на 98—99%, фильтрование — на 60—85%. Хорошие результаты дает применение в качестве фильтрующего материала самих удаляемых при фильтровании в-в. Фильтрование должно проводиться при pH 4,6—8,0. Осаждение может быть ускорено в 10—12 раз при применении в качестве коагуляторов гуминовых в-в, получаемых из бурых углей. При этом также заметно уменьшается окисляемость СВ. С. Яворовская

12792. **Осветление и повторное использование промывных и декантационных вод сахарной промышленности. Пиккерт** (Ueber die Klärung und Rücknahme der Wasch- und Schwemmwässer. Pickert Friedrich), Z. Zuckerind., 1955, 5, № 9, 436—440 (нем.; рез. англ., франц.)

Даны указания для расчета очистных сооружений. О. Ленчевский

12793. **Повторное использование сточных вод на сахарных заводах** — (Възвръщане на отпадните води в захарните фабрики.—), Лека промишленост, 1956, 5, № 7, 49 (болг.)

12794. **Выделение нитчатых организмов из промышленных сточных вод путем флотации. Коржан** (Anapleiické odlučování vláknitých látek z tekutin. Kořán V.), Vodní hospodářství, 1955, 5, № 6, 206—208 (чеш.)

Для удаления *Oidium lactis* и *Fusarium bulbigenum* из кислых сточных вод (СВ) винокуренного и сахарного произ-ва предложена флотация воздухом. Основное требование — образование пузырьков воздуха непосредственно на выделяемых организмах, что позволяет удалять их на 90—100%. Очистка СВ заканчивается в 12—20 раз быстрее, чем при их отстаивании; очистные сооружения имеют значительно меньшие габариты. Всплывшие организмы удерживаются на поверхности до 100 час. С. Яворовская

12795. **О новых принципах очистки и удаления промышленных сточных вод. Применение их к сточным водам молочного производства. Пьен** (De nouveaux principes dans l'étude du traitment et de l'évacuation des eaux résiduaires industrielles. Application aux eaux résiduaires de laiterie. Pien Jean), Chimie et industrie, 1954, 71, № 5, 929—934 (франц.)

Выпуск в водотоки (при условии разбавления в 10—20 раз) сточных вод (СВ) молочных з-дов, не содержащих сыворотки, возможен после предварительного фильтрования их через спец. обработанный торф. При величине БПК исходных СВ 1—2 *г/л* фильтрованию должна предшествовать коагуляция $Al_2(SO_4)_3$ и $Ca(OH)_2$. СВ сыроваренных з-дов, содержащие в больших конц-иях сахаристые и протеиновые в-ва, рекомендуется подвергать 6-часовому аэробному брожению (при 35°) для разложения лактозы, а затем 20-часовому полуанаэробному (разложение протеиновых в-в с образованием NH_3 и низкомолекулярных полипептидов). Последующая коагуляция снижает БПК СВ до ~200 *мг/л*, допуская сброс их в реку при разбавлении 1 : 10. Н. Ваксберг

12796. **Повторное использование сточных вод на заводе по производству мыла и пищевых масел. Сеслер** (Waste water use in a soap and edible-oil plant. Sessler R. E.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 10, 1178—1182 (англ.)

Сточные воды (СВ) делятся на три группы: 1) от произ-ва растительных масел; 2) от произ-ва мыл и синтетич. детергентов; 3) условно чистые воды. Последние обрабатываются фосфатами (для предотвращения образования отложений) и бромом для уничтожения водорослей и направляются на повторное использование. Первые две группы СВ флотируются воздухом; при этом из них удаляется ~96% грубодисперсных примесей и все жиры, в результате чего они начинают удовлетворять нормам, предъявляемым к промышленным СВ при присоединении их к городской канализации. С. Стефанович

12797. **Сточные воды заводов химической промышленности. Дженкинс** (Process wastes from chemicals manufacture. Jenkins George F.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 6, 715—727 (англ.)

Значения БПК сточных вод (СВ) хим. пром-сти, полученные обычным методом, малонадежны для суждения о загрязнении водотоков: процесс биохим. окисления ряда органич. примесей, сбрасываемых с этими СВ, идет только при больших разбавлениях и с очень малой скоростью, так напр. $БПК_5$ р-ра метилизобутилкетона составляет ~5% от полной величины БПК; окисление его на 50-е сутки достигает 65%, то же для бутанола (соответственно) ~ 0 и 78%; для бутиламина — 25 и 53% (аналогичные данные приведены для ряда других примесей). Основной мерой борьбы с загрязнением водотоков СВ хим. пром-сти является уменьшение потерь в произ-ве. С этой целью на хим. з-де в Саут-Чарлстоне (Зап. Виргиния) в процессах вакуумной дистилляции барометрич. конденсаторы заменены поверхностными холодильниками. Предусмотрено электростатич. улавливание золы при сжигании угольной пыли в установке по регенерации пара. В новом цеху получения акрилонитрила запроектирована локальная очистка СВ. Лабораторно прорабатывается очистка СВ на высоконагружаемых биофильтрах, в аэротенках и методом дисперсного заражения по Эйкелекяну (Heukelekian, Ind. Engng Chem., 1949, 41, № 7) С. Конобеев

12798. **Обработка и сброс сточных вод от производства шеллака. Сетх, Де, Бхаскаран** (Treatment and disposal of liquid wastes from lac industry. Seth G. K., De S., Bhaskaran T. R.), Indian J. Med. Res., 1955, № 3, 539—553 (англ.)

При произ-ве шеллака (смола Laccifer lacca) образуются сточные воды (СВ) в кол-ве 5,7—7,6 *м³* на 1 *т* готовой продукции, содержащие белок, сахар, жиры и минер. соли. СВ имеют pH 4,9—5,05, цветность 2000—8000 и другие показатели (в *г/л*): сухой остаток 22,5—30,5; грубодисперсные примеси 12,6—27,0 (из них тонущих 0,6—1,4); $БПК_5$ 7,6—20,3; окисляемость 1,2—6,6; P_2O_5 0,8—1,2; N (общий) 0,8—2,6; K_2O 0,61—0,66; в-ва, растворимые в эфире, 0,7—2,3. При отстаивании СВ в течение 1 часа грубодисперсные примеси снижаются на 45%, БПК на 65%; то же после добавления извести (500 *мг/л*) соответственно на 96 и 79%. СВ после известкования, пройдя песчаные фильтры, могут быть очищены на биофильтрах при разбавлении их речной водой в отношении 1 : 4 и при нагрузке по БПК 2,2 *кг/м³* в сутки. В результате очистки цветность СВ снижается на 60—97%, $БПК_5$ на 95,4—98,8%, грубодисперсные примеси на 93,5—99,8%. При рециркуляции 2 : 1 БПК очищ. СВ составляло 50—95 *мг/л*, содержание грубодисперсных примесей 16—196 *мг/л*. Из осадков (на песчаном фильтре и после биофильтра) могут быть выделены смолы и воск. Л. Милованов

12799. **Утилизация и обработка осадков бытовых сточных вод. Тауненд** (Utilisation and disposal of sewage sludge. Townend C. B.), Brit. Construct Engr., 1954, 5, № 3, 53—55, 57—59 (англ.)

Осадок первичных отстойников имеет влажность 90—97%, содержит до 60% органич. в-ва и 1,5—3% азота. Избыточный активный ил имеет влажность 98—99,5%, содержит (в %): органич. в-в 80, N 6—8,

Р 3—4. Рассмотрено обезвоживание осадков (иловые площадки, вакуум-фильтры, фильтр-прессы, подсушивание в печах) и их сбраживание, после которого они могут использоваться для удобрения и для компостирования. Экономично перекачивание осадков к месту потребления в жидком виде (до 45 *км*). Норма напуска осадка на поля орошения в Англии ~25 *т* сухого органич. в-ва на 1 *га*. В последние годы, особенно в Америке, из избыточного активного ила получают витамин B_{12}. С. Конобеев

12800. **Совместная обработка бытовых сточных вод и коммунальных отбросов. Холингер** (Kombination von Abwasserreinigung mit Kehrichtbeseitigung. Holinger Ed.), Monatsbull. Schweiz Verein Gas-und Wasserfachmännern, 1955, 35, № 4, 93—94, 95—97 (нем.; рез. франц.)

При совместной обработке коммунальных отбросов с бытовыми сточными водами (СВ) БПК последних повышается на ~35%. Объемы метантенков при этом увеличиваются вдвое. При компостировании отбросов вместе с осадками СВ необходимо их обеззараживание при 70°. Для обеспечения нормального процесса компостирования необходимо поддерживать соотношение C : N = 30—35. Влажность отбросов должна лежать в пределах 40—60%. С. Конобеев

12801. **Влияние отдельных факторов на процесс ваккум-фильтрования осадков. Бек, Сакеллариу, Круп** (A method for evaluating the variables in vacuum filtration of sludge. Beck A. J., Sakellariou E. N., Krup Max), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 6, 689—705 (англ.)

Описан лабор. метод исследования вакуум-фильтруемости осадков сточных вод (с применением воронки Бюхнера), пользуясь которым было прослежено влияние ряда факторов на процесс вакуум-фильтрования активного ила (АИ) и сброженного осадка. Изменение вакуума от 25 до 525 *мм* рт. ст. (при дозе $FeCl_3$, равной 11% к сухому в-ву АИ, 5 мин. контакта и 4 мин. подсушивания) уменьшает влажность АИ с 87,5 до 78,1%. Увеличение дозы $FeCl_3$ с 7,3 до 9,8% (при тех же условиях и вакууме 525 *мм*) уменьшает влажность с 79,5 до 77,6%. Изменение времени подсушки с 1 до 7 мин. (при дозе $FeCl_3$ 9,6% и вакууме 525 *мм*) уменьшает влажность с 83,1 до 77,8%. Увеличение кол-ва сухого в-ва АИ на единицу площади фильтра увеличивает влажность обезвоженного осадка. Промывка АИ двойным объемом водопроводной воды лишь в незначительной степени улучшает эффект обезвоживания. Время контакта АИ с $FeCl_3$ и перемешивание не оказывает влияния на влажность. Повышение возраста АИ увеличивает влажность: АИ с возрастом 6 час. имел влажность (при 8,25% $FeCl_3$) 78,7%, с возрастом 53 часа 82%. Понижение pH до оптимальных значений для $FeCl_3$ не влияет на эффект вакуум-фильтрования. Обработка сброженного осадка дозами $FeCl_3$ от 0,28 до 1,68% понижает влажность с 67,8 до 64,8%. С. Конобеев

12802. **Содержание сульфида железа в осадках сточных вод. Брук** (Ijzersulfide in zuiveringsslijk. Broek Juliana C. H.), Landbouwkund tijdschr., 1954, 66, № 3, 181—188 (голл.; рез. англ.)

С целью выяснения наличия в осадках сточных вод FeS (который в кислых почвах может разлагаться с образованием H_2S, вредно действующего на растения) был произведен анализ 74 образцов. Установлено, что в свежих влажных осадках содержится в среднем 0,30% связанного H_2S. В осадках из отстойников и метантенков содержание связанного H_2S составляет 0,008—1,02%. В ~50% проб сброженных осадков, взятых с иловых площадок, H_2S содержался в виде следов. М. Лапшин

12803. **Изучение обезвоживания осадка. Кокли** (Research reports on sludge dewatering. Coackley P.), Municip. J. 1955, 63, № 3231, 177—179 (англ.)

Опыты по электроосмотич. обезвоживанию осадка бытовых сточных вод (СВ) показали, что расход энергии возрастает с повышением градиента вольтажа и содержания твердого в-ва в осадке. Колебания ультразвуковой частоты улучшают отстаивание таких суспензий, как уголь, стекло, сера и нефть. Наилучшим коагулятором является $FeCl_3$. Коагуляция в кислой среде более эффективна. Повышение т-ры до 70° также способствует коагуляции. Осадок хорошо обезвоживается, когда содержит много газа, что наблюдается на 17—21-е сутки сбраживания. Л. Милованов

12804. **Необходимость тщательного регулирования процесса сбраживания осадка. Стонтон** (For better control in sludge digestion. Staunton Jack L.), Engng News-Rec., 1955, 154, № 12, 39 (англ.)

Сокращение времени сбраживания осадка может быть достигнуто при рационально спроектированной системе илопроводов, позволяющей отсасывать осадок из различных точек метантенка, смешивать его с сырым или сброженным осадком и после подогрева в выносных теплообменниках до оптимальной т-ры возвращать в те же точки метантенка. При этом возможно создать оптимальные условия для термофильного брожения (43—57°). Так как осадок после термофильного сбраживания плохо обезвоживается, рекомендуется следующая схема обработки осадка: термофильное брожение, мезофильное брожение (27—40°), обезвоживание (необходимо наличие двух метантенков). Регулирование т-р осуществляется устройством выносной камеры охлаждения. С. Конобеев

12805. **Влияние высушенного ила сточных вод на процессы нитрификации в почве. Фуллер, Джурдян** (Effect of dried sewage sludge on nitrification in soil. Fuller James E., Jourdian G. W.) Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 2, 161—165 (англ.)

Опыты проводились в стеклянных сосудах, в которых к 100 *г* воздушно-сухой почвы добавлялось по ~0,25 $CaCO_3$ и по 1 *г* воздушно-сухого ила. Смесь увлажнялась и оставлялась в темноте при ~20°. Через 1,2 и 3 месяца определялось кол-во нитратного N. Если кол-во нитратного N в контрольном сосуде принять за 1, то в присутствии ила оно составляет 1,12—1,5. Аналогичные опыты с предварительной добавкой удобрений (соли NH_4^+, растительные и животные протеины) также показали увеличение нитратного N (по сравнению с контролем). Сделан вывод, что удобрение почвы сухим илом не задержит в ней процессы нитрификации. Н. Ваксберг

12806. **Применение эжектирующих аппаратов на H-Na-катионитовых установках. Чернявский В. М.,** Информ. материалы Мосэнерго, 1955, вып. 8, 44—50

Описан положительный опыт применения эжекторов: для транспортирования р-ров NaCl; для создания вакуума при сливе H_2SO_4 из ж.-д. цистерн; в пескоструйных аппаратах, применяемых для очистки металлич. поверхностей. Н. Субботина

12807. **Новая станция очистки воды г. Роттердам.** — (Nouvelles installations pour la purification des eaux de la ville de Rotterdam.—), Philips Ind., 1955, 5, № 24, 7—15 (франц.); Philips Serving science and industry, 1, № 1 (англ.)

Описание электрич. контрольно-измерительной, пусковой и защитной аппаратуры, примененной на станции. В. Клячко

12808. **Автоматизация управления водопроводными и канализационными сооружениями. Горин Г.,** Жил-коммун. х-во, 1955, № 6, 6—9

Описаны применяемые Сталинской водопроводной станцией схемы автоматизации: дозировки коагуляторов; регулирования скорости фильтрования; определения мутности, цветности и остаточного Cl_2 и применяемая на Люблинской станции очистка сточных вод схема автоматизации управления работой отстойников. С. Конобеев

12809. **Непрерывный автоматический контроль концентрации фторидов в воде. Ноултон** (Investigation of the continuous recording of fluoride concentration in water. Knowlton Kenneth F.), J. New England Water Works, 1954, **68**, № 1, 16—38 (англ.)

Описан непрерывно действующий автоматич. прибор для контроля конц-ии F^- в воде водопроводных станций. Действие прибора (типа дифференциального солемера) основано на измерении уд. электропроводности воды до и после введения фторидирующего реагента (NaF или Na_2SiF_6). Измерение электропроводности должно производиться в точках, где исключено влияние других реагентов. О. Мартынова

12810. **Автоматизация химводоподготовительных установок. Красоткин Е. Н.,** Информ. материалы по экономии энергии и эксплуат. электрооборудования (сб. № 24). Молотов, 1954, 34—48

Рассматриваются объекты и операции, подлежащие автоматизации на установках водоподготовки электростанций, принципиальные схемы автоматов для промывки осветлительных фильтров и регенерации катионитных фильтров, схемы автоматов для приготовления и подачи регенерирующих р-ров, а также аппаратура автоматики. Н. Субботина

12811. **Опыт эксплуатации автоматизированной химической водоочистки. Богословский П. Н.,** Информ. материалы Мосэнерго, 1955, вып. 8,30 — 43

Дано описание принципиальных схем автоматизации работы осветлительных и катионитных фильтров, использующих в качестве запорной и регулирующей арматуры клапаны с мембранными исполнительными механизмами (МИМ). Импульс на открытие и закрытие клапана МИМ получает от электрич. датчика времени через электрогидравлич. переключатель (электроклапан). Автоматич. устройства промывки и регенерации фильтров, находящиеся в эксплуатации 2,5 года, обеспечивают надежную работу водоподготовки, способствуют улучшению технологии и сокращению объема ремонтных работ по запорной арматуре. Н. Субботина

12812. **Дискуссия по статье Трусдейла «Измерение скорости течения сточных вод при помощи радиоактивных индикаторов».** — (Discussion on paper by C. A. Truesdale, B.Sc. measurement of sewage flow using radioactive tracers.—), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 1, 53—55 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 11508.

12813. **Пробоотборник АзНИИ-2. Григорян В. Ф.,** Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1956, № 5, 22—24

Описан принцип действия и конструкция пробоотборника клапанного типа, позволяющего отбирать пробы нефтезаводских сточных вод независимо от глубины, на которой протекает сток. М. Людмирский

12814 П. **Осветление воды** (Clarification of water) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 163501, 163502, 7. 07. 55

При осветлении воды коагуляцией или отстаиванием предусматривается введение в нее растворимых полимеров, диссоциирующих с образованием положительно заряженных полимерных ионов, содержащих 3- и 5-валентный N. Кол-во добавляемого к воде полимера не должно превышать 0,1% по весу. Пат. 163502 отличается тем, что применяемые полимеры должны содержать COOH-группу. Н. Суботина

12815 П. **Аппарат для водоочистки. Лолор** (Water treating apparatus. Lawlor Joseph P.) General Filter Co.] Пат. США 2721173, 18. 10. 55

Аппарат состоит из камеры отстаивания, в которой частицы шлама образуют взвешенный слой. Под ним в центре камеры устроен осадкоуплотнитель. Вода в аппарат подается снизу и, проходя через взвешенный слой, освобождается от грубодисперсных примесей, которые поступают в осадкоуплотнитель. А Фихман

12816 П. **Метод очистки воды. Шейн** (Method for the purification of water. Schein Harry L.) [Merkantila Ingeniorsbyran Pehr Husberg A. B.). Канад. пат 511851, 12. 04. 55

Для очистки воды плавательных бассейнов предлагается ее перехлорирование дозами Cl_2, лежащими выше точки перелома на кривой хлороемкости, с последующим фильтрованием воды через щел. материал, содержащий окислы, карбонаты и гидроокиси Ca или Mg. При этом свободный Cl_2 превращается в гипохлорит и pH воды повышается до 8. Л. Фальковская

12817 П. **Способ дехлорирования питьевых и хозяйственных вод, обработанных хлором или хлорной водой и содержащих остаточный хлор. Рихтер** (Verfahren zum Entchloren von mit Chlorgas oder Chlorwasser behandelten und aktives Restchlor enthaltenden Trink- und Brauchwässern. Richter Adolf) [VEB Farbenfabrik Wolfen). Пат. ГДР 8562, 17. 10. 55

Для дехлорирования воды предлагается фильтрование ее через поверхностноактивные аминосмолы с крупнорешетчатой структурой. Дехлорирующий фильтр должен периодически промываться обратным током воды для удаления образующихся осадков и поддержания загрузки в рыхлом состоянии Л. Фальковская

12818 П. **Установка для очистки воды. Линн** (Wasserreinigungsanlage. Linn Harry Arthur Donald). Пат. ФРГ 924858, 7. 03. 55

Для снижения в грунтовых водах конц-ии Fe^{2+}, Mn^{2+} и NH_4^+ вода интенсивно аэрируется в трубке Вентури. Кол-во засасываемого воздуха регулируется скоростью движения воды в суженном отрезке трубки ($Re \geqslant 12000$). Далее вода через сетку поступает на песчаный вакуум-фильтр с такой скоростью, чтобы уровень ее не поднимался над поверхностью фильтра. В воде, содержавшей до очистки (в *мг/л*): Fe^{2+} 1,3, Mn^{2+} 0,12 и NH_4^+ 6, конц-ии их после очистки снизились соответственно до 0,06; 0; 0,1 В. Ваксберг

12819 П. **Аппарат для обработки воды** (Water conditioning apparatus) [Fram Corp.]. Англ. пат. 715454, 15. 09. 54

Аппарат состоит из цилиндрич. корпуса и съемной крышки, через которую по трубам подводится вода в камеру фильтрования, расположенную внутри корпуса так, чтобы между ней и стенками корпуса оставался зазор, в котором собирается обработанная вода. Камера выполнена из фибры и заполнена фильтрующим материалом настолько, чтобы в ней оставалось пространство для накопления шлама. Материал, загружаемый в камеру, состоит из смеси реагентов для умягчения: фосфаты, бораты, полиамины карбоновых к-т, иониты различных типов (природные цеолиты, полистирольные, дивиниловые, сульфобензольные, сульфофенольные смолы) и замедлителей коррозии типа хроматов, боратов, нитритов, силикатов, растворимых масел и др. Н. Субботина

12820 П. **Обработка воды известью и содой. Кларк, Терстон** (Treatment of water with

lime and/or soda. Clark Leslie M., Thurston Eric F.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 513295, 31. 05. 55

Предлагается способ умягчения воды путем добавки к ней 0,1∼5 *мг/л* полифосфата натрия (с молекулярным соотношением $Na_2O : P_2O_5 = 1 : 12$), извести, соды или их смеси и пропуска воды через ранее образовавшийся осадок. Скорость движения воды должна быть достаточной для поддерживания осадка во взвешенном состоянии. Л. Фальковская

12821 П. Умягчение воды карбонатом бария. Хекман, Клейн (Verfahren und Vorrichtung zur Enthärtung von Wasser mittels Bariumkarbonat. Heckmann Wilhelm, Klein Robert) [Maschinenbau-Akt.-Ges. Balcke]. Пат. ФРГ 920960 2. 12. 54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6103 (нем.)]

Тонкоизмельченный карбонат бария (I) подается в верхнюю часть реактора и поддерживается в нем во взвешенном состоянии при помощи механич. перемешивания (продувкой воздуха). Вода поступает в нижнюю часть реактора, где перемешивается с почти отработанным I, а затем, поднимаясь вверх, перемешивается со свежедобавляемым I. Л. Фальковская

12822 П. Метод Н-катионирования воды (Hydrogen-ion-exchange processes for the treatment of water) [The Permutit Co. Ltd]. Австрал. пат. 166053, 1.12.55

Патентуется метод Н-катионирования воды на фильтре, загруженном слабо- и сильнокислотными катионитами. Сильнокислотные катиониты имеют больший уд. вес и больший диаметр зерен, вследствие чего при промывке располагаются внизу фильтра. Вода фильтруется сверху вниз, регенерационный р-р к-ты снизу вверх. В. Клячко

12823 П. Фильтрование жидкостей, содержащих бактерии, кислоты и органические вещества (Verfahren zur Filtration von Flüssigkeiten, wie z. B. Bakterien, Säuren und organische Stoffe enthaltenden Wässern) [Cadic Co. Americana de Desarrollo Industrial y Comercial; Cadic American industrial and Commercial Development Co. Inc.]. Швейц. пат. 295384, 1.03. 54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 37, 8704 (нем.)]

Для получения реакционноспособной извести, применяемой при фильтровании кислых вод, рекомендуется следующий способ. CaO, полученную при обжиге $CaCO_3$, гидратируют водой, профильтрованной через специально приготовленный асбесто-палладиевый фильтр. Для приготовления последнего пропитывают асбест сперва р-ром соли Pd, подвергшейся действию электрич. поля с частотой $3 \cdot 10^2$ и 10 *гц*, а затем HCOOH, подвергшейся такой же обработке. При этом образуется активированный металлич. Pd. М. Лапшин

12824 П. Очистка сточных вод. Дженкс (Sewage treatment. Jenks Harry Neville). Пат. США 2713028, 12.07.55

В схему биохим. очистки сточных вод включена подача активного ила из аэроколлоидора (АК), представляющего собой низкий биофильтр с грубой загрузкой. Нагрузка на АК 190—750 $м^3/м^2$ в сутки. Время прохождения жидкости через АК 10—40 сек. АК питают рециркуляционной жидкостью из аэротенка. А. Фихман

12825 П. Аппарат для биохимической аэробной очистки сточных вод при насыщении их кислородом. Перни (Apparatus or separating oxidizable material from liquid by oxygenation and aerobic biochemical action. Pirnie Malcolm) [Research Corp.]. Канад. пат. 507826, 30. 11. 54

Патентуется метод биохим. очистки бытовых сточных вод (СВ), состоящий в предварительном разбавлении их очищ. СВ и насыщении полученной смеси O_2. Разбавление производится в подводящем трубопроводе, выше места подачи O_2, который вводится на значительном расстоянии от точки ввода СВ в аэротенк. Разб. и насыщ. O_2 СВ поступает в аэротенк снизу под слой активного ила. Предложено также пропускать СВ (после насыщения O_2 и до поступления в аэротенк) через газовые колокола, в которых от нее отделяется избыточное кол-во O_2. Колокола связаны с линией подачи свежего O_2 и линией подачи O_2 в СВ. С. Конобеев

12826 П. Аппарат для промывки осадков. Зданский (Sludge washing apparatus. Zdansky E. A.). Англ. пат. 728791, 27. 04. 55

Патентуется аппарат (А) для противоточной промывки осадков от содержащихся в них растворимых в-в. А представляет собой вертикальную колонну, в которой расположены 3 конич. сосуда, являющихся отстойниками. Осадок подается в верхнее отделение А и при помощи автоматически работающих вентилей перепускается в нижерасположенные конусы. Промывная вода подается в нижнюю часть А и поочередно проходит все отстойники, поступая в них по трубкам с клапанами, расположенными у основания конусов. В. Разнощик

См. также: Анализ Ca^{2+}, Mg^{2+} 11973, 11987; Ca^{2+} 12049; B 12095; NO_3^- 12100; NO_2^- 12101; F 12117. Св-ва примесей: кристаллич. структура γ-AlOOH и γ-FeOOH 10949; фенолы от гидрирования бурого угля 12881. Физ.-хим. основы технологии: теория фильтрования 14139; рост кристаллов 11160; 11202. Иониты: равновесие на бифункциональных катионитах 11403; синтез катионитов 13562. Коррозия: конденсаторов 14105: котлов 14107; канализационных систем 14108; под действием рудничных вод 14103. Утилизация и удаление отходов: регенерация сульфитных щелоков 13670; сбраживание сульфитных щелоков 13673; использование оборотных вод на бумажных фабриках 13690, 13691. Подготовка воды в пивоваренной пром-сти 13814.

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редактор *М. О. Хайкин*

12827. Проекг международной научной классификации каменных углей. Пахалок И. Ф., Стандартизация, 1955, № 3, 22—30

Проекг составлен в 1953 г. рабочей группой при Комитете по углю Экономической комиссии для Европы. Все угли разбиваются на классы по выходу летучих в-в на сухую массу, а угли с выходом летучих в-в более 3% классифицируются еще по теплоте сгорания влажного беззольного угля; всего в проекте 10 классов углей. Описаны также методы определения параметров, указанных в проекте классификации. И. Руденская

12828. Основные проблемы развития каменноугольной промышленности. Ватанабэ (石炭鑛業振興に關する問題點, 渡邊扶), 化學工業, Кагаку когё, Chem, Ind. (Токyo), 1955, 6, № 3, 207—210 (япон.)

12829. Условия безопасности при смешении воздуха и газа промышленного отопления. Ван-Тиггелен (Conditions de sécurité dans l'addition d'air à un gaz de chauffage industriel. Van Tiggelen A.), Ind. chim. belge, 1956, 21, № 2, 119—130 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Обсуждается проблема расчета максим. кол-ва воздуха, которое допустимо прибавлять в горючую смесь, исходя из условий безопасности. После изложения основных принципов горения и распространения пламени предложен общий метод расчета, пригодный для любой промышленной смеси горючих газов. Необходимыми данными являются: т-ра смеси; кол-во кислорода в смеси до разбавления воздухом; состав газа или, в случае отсутствия такового, теплотворность и расход его. Приведены примеры некоторых расчетов в применении к промышленным газам. З. Векслер.

12830. **Исследования в области твердых топлив в Чехословакии.** —(Výzkum v oboru tuhých paliv v ČSR.—), Paliva., 1955, **35**, № 5, 135—139 (чеш.)
Краткая информация о проведенных за последние годы исследованиях в Чехословакии по изучению хим. и физ.-хим. свойств твердых топлив, по обогащению, сушке и брикетированию их, а также по технологии коксования и энергетич. использованию. К. Зарембо

12831. **Коксохимическая промышленность США и Европы. Часть I, II, III, IV, V, VI. Й о с и д а** (歐米に於けるタール工業.I—VI 吉田尙), コールタール, Кору тару, J. Japan Tar Ind. Assoc., 1953, 5, № 1,2—7; № 2, 2—5; № 3, 2—5, № 4,2—7; № 6,2—6, № 7,2—6 (япон.)

12832. **Бездымное твердое топливо и газовая промышленность. К и н г** (Solid smokeless fuel and the gas industry. K i n g S. J.), Gas J., 1956, **285**, № 4831, 48, 51 (англ.)

12833. **Использование низкосортных углей. К у р о к а в а** (低品位炭の活用. 黑川眞武), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, **6**, № 3, 211—214 (япон.)

12834. **Западноморавские газовые заводы. Д у б с к и й** (Ze západomoravských plynáren, N. P., Brno. D u b s k ý J.), Paliva, 1955, **35** № 5, 152—154 (чеш.)
Приведены данные по развитию производительности западноморавских газовых и коксохим. з-дов, в частности з-да в Брно. Отмечены внедренные технологич. усовершенствования и, особенно, развитие крекинга природного газа. К. Зарембо

12835. **Развитие средних и малых газовых заводов. Часть I. М и л ь ч е в с к и й** (Zasady ruchu średnich i małych gazowni. Część I. M i l c z e w s k i M a k s y m i l i a n), Gas, woda, techn. sanit., 1955, **29**, № 3, 92—94 (польск.)

12836. **О происхождении угля. Д р а й д е н** (How was coal formed? D r y d e n) Coke and Gas., 1956, **18**, № 204, 181—184 (англ.)

12837. **О возможности применения Нижне-Юрских углей Северного Кавказа для получения кокса. П о р ж и ц к и й Ю., Р е й н и ш Р.,** Науч. работы студентов Моск. горн. ин-та, Донец. индустр. ин-та, 1955, № 3, 241—266
Исследованы пробы угля Хумаринского и Кубрянского пластов, причем в качестве отощающей присадки использовался полукокс, полученный предварительно из тех же углей. Коксовалась двухкомпонентная шихта с соотношением угля и полукокса 5, 10, 20 и 30, а также проводилось промышленное коксование на одном из з-дов. Исследованные угли отнесены к марке Г, имеют низкое содержание S и P и низкую зольность; установлена полная возможность коксования указанных углей, причем оптимальным соотношением компонентов шихты является смесь 30% полукокса и 70% угля. Прочность полукокса, полученного из указанной шихты, составляет 850 *г/см*, т. е. на 15% ниже, чем у кокса заводской шихты, зольность его составляет 6% и S, 0,8%; такая зольность и сернистость кокса, примерно на 50% ниже, чем у кокса, получаемого из донецких углей. Стоимость металлургич. кокса, полученного из газовых углей Северного Кавказа, будет значительно ниже стоимости донецкого кокса. У. Андрес

12838. **О химическом составе каменных углей и изменении его при окислении. З а б а в и н В. И., Г о р д и е н к о Н. П., К л е й м е н о в а Л. А., Р у с с и а н о в а Н. Д., С у р к о в а В. Л., Ш а р ы п к и н а М. Я.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 5, 23—31
Приведены результаты исчерпывающей «горячей» экстракции (при которой навеска обогревается парами р-рителя) углей различных марок новых месторождений Кузбасса, неокисленных и с различной степенью выветривания, спирто-бензолом и 5%-ным спирто-бензольноводн. и спирто-пиридино-водн. р-рами KOH. Показано, что спирто-бензолом из углей марок Д и $Г_2$ извлекается 3—12%, из углей марки Ж ~1%, из углей марок К-ТС > 0,5% экстракта; выход экстракта из окисленных углей марок $Г_1$ и $Ж_2$ выше, чем из неокисленных, достигая для сильно окисленных углей 5—6%; окисление углей других марок не повышает выхода экстракта. Выход спирто-бензольноводн. щел. экстракта в несколько раз превышает выход спирто-бензольного экстракта, а выход спирто-пиридино-водн. щел. экстракта еще выше. Содержание кислых в-в в экстрактах увеличивается с повышением степени окисленности углей. Метод экстракции целесообразно применять для оценки степени окисленности и изучения механизма окисления углей. В. Кельцев

12839. **О химической характеристике и коксующих свойствах углей некоторых пластов Нового Южного Уэльса (Австралия). Б р а у н, Б е р р и** (Some notes on the chemical characteristics and coking properties of some New South Wales coal seams. B r o w n H. R., B e r r y H.), Publ. 5 th Mining and Metallurg. Congr. Australian and N. Z., 1953, 6, 93—125 (англ.)

12840. **Значение лактонов как промежуточных продуктов окисления углеродистых материалов. Э н т е л, Р у о ф, Г о в а р д** (Possible significance of lactones as intermediates in oxidation of carbonaceous materials. E n t e l J a c o b, R u o f C l a r e n c e H., H o w a r d H. C.), J. Amer Chem. Soc., 1953, **75**, № 12, 3038—3039 (англ.)

12841. **Влияние шламов на флотацию каменноугольной мелочи. П л а к с и н И. Н., В л а с о в а Н. С.,** Изв. АН СССР, Отд. тех. н. 1953, 6, 882—895

12842. **Опыт Советского Союза и коксохимическая промышленность Чехословакии. Т е й н и ц к и й, Х а р в а т** (Sovětske zkušenosti a koksárenství ČSR.. T e j n i c k ý B., G h a r v á t V.), Paliva, 1954, **34**, № 11, 287—290 (чеш.)

12843. **Исследования по сухой перегонке пламенных углей в печах газового завода. Часть 1. К и е в с к и й, К л о с и н с к и й, Р о г а** (Badania nad odgazowaniem węgli płomiennych w piecach gazowniczych. Część 1. K i j e w s k i W a c ł a w, K ł o s i n s k i J a n, R o g a B ł a s e j), Gaz, woda, techn. sanit., 1955, **29**, № 9, 290—297 (польск.)
С целью расширения ассортимента углей для коксования были поставлены промышленные опыты на газовом з-де, с загрузкой вертикальных камерных печей системы Дидье неспекающимися газовыми и газопламенными углями польских месторождений, а также смесями этих углей с коксующимися. Описаны условия и полученные данные по первым опытам, в которых в печи загружался неспекающийся уголь с зернами размером 16—31,5 и 25—30 *мм*. К. З.

12844. **Обезвоживание смолы. П л о п п а** (Teerentwässerung. P l o p p a M.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1956, **7**, № 6, 218—222 (нем.)
Предлагается классификация установок для обезвоживания смолы на коксогазовых з-дах. Исключая американский способ, состоящий в добавке к эмульсии препарата «Амин 220», все остальные способы разбиваются на 2 категории: 1. Получение смолы (С), содержащей ⩽5% воды (В), в ходе технологич. процесса. 2. Предварительное грубое отделение С от В с последующим более четким разделением на спец. установках. К первой группе относится широко употребляемый способ разделения в больших хранилищах, позволяющий получать С с содержанием В до 3%. По способу Копперса и аналогичному способу фирмы Отто, помимо разделения в резервуаре, обводненная С обезвожива-

ется в водоотделителе при 80° под давлением. Ко второй группе установок относится обезвоживание в открытых резервуарах с паровым обогревом, причем обводненная С периодич. спускается снизу. Недостатки этого способа: потеря легкой части С, разложение некоторой ее части за счет перегрева и окисления на поверхности. По методу Комблеса обезвоживание производится под давл. 0,5 *атм* при 114° в горизонтальном паровом котле; пары С и В конденсируются и разделяются. В сочетании с предварительным обезвоживанием этот метод дает возможность получить С с 3%-ной влажностью. Метод Люпке заключается в обезвоживании С в тонкой пленке при ее стекании по внутренней поверхности трубок, обогреваемых снаружи паром до 130°. Содержание В и С снижается при этом с 20 до 0,4%. Автор дает следующие рекомендации при выборе способа обезвоживания; разделение С и В на малых и средних з-дах целесообразно производить непрерывно в потоке, на коксогазовых з-дах окончательное обезвоживание рекомендуется производить на спец. установках обособленно от барильетного цикла для экономии энергии. Е. Мильвицкая

12845. **Выделение пиридиновых оснований из коксового газа. Тонэмура, Хигути, Тамаки, Нагао** (コークス爐ガス中のピリジン鹽基の回收に就いて．種村正，樋口重雄，玉置喜平次，長尾正義），コールタール， Кору, тару, Coal Tar., 1954, 6, № 2, 18—21 (япон.)

12846. **Влияние режима коксования на качество кокса. Сепар А. М., Кроль В. Л., Быков Г. М.,** Сталь, 1953, № 11, 967—972

12847. **Некоторые механические свойства кокса. Иноуэ, Тани** (コークスの機械的性質について．井上勝也，谷秀夫），燃料協會誌， Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc Japan, 1954, 33, № 331, 587—592 (япон.; рез. англ.)

12848. **Связующее для угольных электродов. Темме** (Bindemittel für Kohlenstoff-Elektroden. Temme), Bitum, Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1955, 6, № 10, 340—343 (нем.)

Методы, применяемые обычно для характеристики прочности пека, как связующего для угольных электродов, не пригодны для пеков различного происхождения. Найдено, что прочность пека, независимо от его происхождения (нефтяной, каменноугольный), лучше характеризуется двумя показателями: произведением коксового числа пека на отношение углерода к водороду в исходном пеке и произведением процентного содержания в-в, нерастворимых в C_6H_6, на соотношение углерода и водорода в них и на отношение углерода к водороду в растворимой в C_6H_6 части пека. С. Гордон

12849. **Применение полукокса бурых углей в качестве отощающей присадки к коксовой шихте для частичной замены углей марки ПС. Весельман С. Г.,** Науч. тр. Харьковск. Горн. ин-т, 1956, 3, 35—55

Обзор и общие замечания по вопросу применения полукокса бурых углей СССР в качестве отощающей присадки к коксовой шихте с целью расширения ассортимента углей для коксования и частичной замены углей марки ПС. Библ. 19 назв. В. Кельцев

12850. **Очистка сырых фенолов термической обработкой их натриевых солей. II. Получение очищенных крезолов из смолы полукоксования. Андо, Усиба** (タール酸ソーダ鹽の熱處理について・第2報・低乾ガス輕油より精製クレゾール類の製造・安東新午，牛場紀典），コールタール， Кору тару, J. Japan. Tar. Ind. Assoc., 1953, 5, №4, 8—11 (япон.) Ч. I. См. Кору тару, 1952, 4, 77

12851. **Выделение ароматических углеводородов из сольвент-нафты с применением водного раствора метанола. Кияма, Кодзаки, Кидо** (含水メタノールによる低乾ソルベントナフタ成分の分離・木山正義，古崎滋，木戸恒和），コールタール， Кору тару, J. Japan Tar. Ind. Assoc., 1953, 5, № 7, 20-25 (япон.)

12852. **Промышленность переработки горючих сланцев. Матич** (Pred četvrti medunarodni kongres za naftu (i simpozijum za uljne škriljce.) Matič Dimitrije), Tehnika, 1955, 10, № 6, 796—801 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Обзор состояния сланцеперерабатывающей пром-сти во всем мире к IV Международному нефтяному конгрессу, в частности развития техники и экономики ее в Колорадо (США) и Югославии. К. З.

12853. **К вопросу получения малосернистых углеводородных и других компонентов при термической обработке горючих сланцев. Илларионов И. К.,** Тр. Воронежск. ун-та, 1955, 39, 107—119

Многосернистые чувашские горючие сланцы (С) с содержанием общей S от 7 до 9% и отношением органич. и минер. S $\sim$ 1 : 1 подвергались обработке в два этапа: в первом т-ра поднималась с различными интервалами до 185°, во втором до 350°. Бурное выделение H_2S началось при 130° и продолжалось до 185°, что связывается с разложением керогена при этой т-ре. Проба С после первого этапа содержала большое кол-во битума в сравнении с исходными С. Появление H_2S, вероятно, обусловлено разрушением бывших ранее в С углеводородов, перегруппировкой элементов керогена и разрушением сульфидов Fe, что выражается р-цией $3FeS + {}_nCO + {}_nH_2 \rightarrow H_2S\uparrow + C_nH_2 + Fe_3O_4$. Необходимые CO и H_2 образуются в результате разрушения легко кипящих органич. соединений, имеющихся в С до опыта. Во втором этапе H_2S начинал обильно выделяться лишь при 278—300°. Такое скачкообразное выделение H_2S обусловлено перегруппировкой при этой т-ре наиболее устойчивой части керогена. Разрушение оставшихся в С сульфидов, очевидно, идет по р-ции $FeS_2 + 2H \rightarrow FeS + H_2S$, а затем по р-ции, описанной выше. При термич. обработке С в условиях 120—350° идет в основном процесс преобразования керогена в углеводороды, а также удаления минер. S из С. Если образовавшиеся при этом газы направить в один генератор, а последующие массы газов, образующиеся уже при повышенной т-ре, в другой, то последние окажутся более калорийными, без дополнительного облагораживания. Е. Мильвицкая

12854. **Влияние растворителей при термическим разложении керогена битуминозного сланца. Шнакенберг, Прин** (Effect of solvent properties in thermal decomprosition of oil shale kerogen. Schnackenberg Werner D., Prien Charles H.), Industr. and Engng chem., 1953, 45, № 2, 313—322 (англ.)

12855. **Адсорбционный хроматографической анализ сланцевого бензина вращающейся реторты. Рюндал Л. Я.,** Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1954, № 52, сер. А, 1—28

12856. **Развитие газоснабжения в Англии за двадцать лет. Портер** (Gas distribution — twenty-one years of development. Porter W. H. B.), Gas Times, 1955, 21 anniv. number, oct., 47—52,57—60, 121(англ.)

12857. **Двадцать один год газовой промышленности Англии. Бернс** (Twenty-one years of gas manufacture. Burns J.), Gas Times, 1955, 21 anniv. number, oct. 28, 33, 34, 36—40, 45, 46, 94 (англ.)

12858. **Исследования в английской газовой промышленности.** — (Research in the gas industry.—), Coke and Gas, 1955, 17, № 188, 17—23, 32 (англ.)

12859. **Газификация каменного угля. Баба** (石炭のガス化・馬場有政），化學工業， Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 3, 222—224 (япон.)

12860. **Проблема подземной газификации угля. Рольфес** (Probleme der Untertagevergasung von

Kohle. Rolfes Joachim B.), Braunkohle, Wärme und Energie, 1955, 7, № 21-22, 478-483 (нем.)

Рассмотрены по зарубежным данным основы процесса и технич. вопросы подземной газификации (ПГ) угля: применение дутья (воздух, кислород), распределение газовых потоков в слое газифицируемого угля, пригодность различных типов углей для ПГ, способы проведения подготовительных работ для процесса, качество получаемого газа в зависимости от способа работы и применяемого дутья. Указана необходимость применения высоких т-р при процессе ПГ и организации этого процесса в малых объемах; подчеркивается высокая стоимость процесса ПГ. Критически оценивается возможность развития ПГ в ФРГ. В. Кельцев

12861. **Анализ процесса подземной газификации угля.** **Дзюниковский** (Sposób przeprowadzenia analizy procesu rodziemnego zgazowania węgla. Dziunikowski Kazimierz), Przegl. górniczy, 1955, 11, № 9, 329—333 (польск.)

В развитие проводимой в Польше работы по оценке современного состояния подземной газификации углей рассмотрены способы контроля этого процесса: а) определение выходов газа по балансу азота, б) определение кол-ва прогазифицированного в пласте угля по данным элементарного анализа последнего, кол-ва полученного газа и его состава (баланс по С), в) определение степени газификации угля по балансу Н (в угле и газе). Приведены примеры расчета процесса для вариантов газификации на воздушном, обогащенном кислородом и кислородном дутье. К. З.

12862. **Газификация низкосортных топлив (отходов углемойки). Лорензен** (不燃性分の多い燃料（ボタ）のガス化 ・ ゲルハルト ． ロレ1ンツエン），燃料協會誌， Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1954, 33, № 327, 340—345 (япон.; рез. англ.)

12863. **Способы и аппаратура для определения точки росы газов. Лоске** (Verfahren und Geräte zur Bestimmung des Taupunktes von Gasen. Loske K.), Erdoel-Z., Bohr- und Fördertechn., 1956, 72, № 4, 340—341 (нем.)

Кратко изложены расчетные зависимости влажности газов от давления и т-ры и перечислены современные методы определения точки росы газов. В. Кельцев

12864. **Содержание серы в генераторных газах из югославских топлив. Косицкий** (Количина сумпора у мешаном гасу добивеном од неких домаћих горива. Косицки Александар), Гласник Хем. друштва, 1955, 20, № 8, 529—533 (сербо хорв.; рез. англ.)

На основании анализа данных по выходам газов, получаемых в газогенераторах при газификации углей различных месторождений и с различным содержанием S, сделан вывод о возможности оценки пригодности углей для газификации по конц-ии SO_2 (в об. %) в продуктах сжигания этих углей с коэфф. избытка воздуха > 1. К. З.

12865. **Повышение производительности газогенератора, работающего на буром угле. Коцанда** (Zvýšení výkonu generátoru na zplyněmí hnědého uhlí. Kocanda B.), Paliva, 1955, 35, № 9, 274—275 (чеш.)

Описан опыт амортизации загрузки газогенератора (ГГ) со швель-шахтой, работающего на буром угле; приведены конструкция загрузочного устройства и показатели работы ГГ. После автоматизации загрузки производительность ГГ увеличилась на 12%. К. З.

12866. **Повышение производительности и к. п. д. газогенераторов. Томайер** (Zvýšení výkonu a účinnosti vestavěných generátorů. Tomaier Josef), Paliva, 1955, 35, № 7, 204—206 (чеш.)

Рассмотрены способы повышения производительности и к. п. д. газогенераторов, особенно работающих на многозольных топливах. Описаны способы охлаждения пода газогенератора, автоматизации его работы. Приложены схемы и эскизы. К. З.

12867. **Неметаллические трубы в газовой промышленности. Фаленцкий** (Rury nieżelazne w przemyśle gazowniczym. Falęcki Marian), Caz, woda, techn. sanit., 1955, 29, № 3, 85—86 (польск.)

12868. **О способах гидрирования каменного угля. Ивасаки** （石炭水素添加法の動向・岩崎高雄），化學工業， Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 6, 487—493 (япон.)

Обзор. Библ. 29 назв.

12869. **Исследование гидрогенизации каменного угля при давлении водорода выше 1000 атм. Казанский Б. А., Гоникберг М. Г., Лозовой А. В., Гаврилова А. Е., Блонская А. И.**, Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1955, 6, 3—15

Исследовалась в лабор. условиях гидрогенизация каменного угля при 420° и давл. 300—1700 *ати* на Fe-катализаторе и без него. Показано, что Fe-катализатор в данных условиях не влияет на процесс гидрогенизации. Повышение давления от 300—400 до 1200—1500 *ати* удваивает суммарный выход бензина и среднего масла, увеличивает степень ожижения угля с 78,6 до 95% и выход воды с 3 до 12,4%, снижает содержание асфальтенов с 41,1 до 3,1%, фенолов (в среднем масле) с 22,4 до 12,8%; в среднем масле, кроме того, увеличивается содержание низкокипящих фракций (содержание фракции 200—240° возрастает в 1,4—1,6 раза), уменьшается содержание непредельных и увеличивается содержание ароматич. углеводородов, увеличивается содержание Н + С с 95,2 до 97,7%. В бензине гидрогенизации происходят аналогичные изменения. Делается заключение, что повышение давления значительно увеличивает скорость и глубину процесса гидрогенизации каменного угля. В. Кельцев

12870. **Возможности использования дымовых газов. Борковский** (Spaliny — źródło gospodarczych mozliwości. Borkowski Bogdan), Caz, woda, techn. sanit., 1955, 29, № 9, 297—299 (польск.)

Дан краткий обзор и рассмотрены возможности практич. использования компонентов дымовых газов CO_2, SO_2, N_2 в качестве сырья для хим. произ-в. Упоминается о начатых в 1952 г исследованиях по использованию нагретых дымовых газов для очистки (обесфеноливания) сточных вод. Приведена схема процесса очистки дымовых газов от SO_2 аммиачным методом. К. З.

12871. **Прочность пековых брикетов. Кита** （ピッチ煉炭の強度について ・ 喜多信之），コールタール， Кору тару, Coal Tar. 1954, 6, № 8, 18—23 (япон.)

12872. **Методы получения и свойства битумных эмульсий на основе торфяной смолы. Ермоленко Н. Ф., Новикова Е. Н., Гинзбург Д. З.** (Методы атрымання і уласцівасці бітумных эмульсій на аснове тарфяной смалы. Ермоленка Н. Ф., Новікава Е. Н., Гінзбург Д. З.), Весці АН БССР, 1954, № 3, 116—122 (белорусс.)

Перевод см. РЖХим, 1956, 48050

12873. **Селективная абсорбция сероводорода из синтез-газа. Уэйнрайт, Эглсон, Брок, Фишер, Сандс** (Selective absorption of hydrogen sulfide from synthesis gas. Wainwright H. W., Egleson G. C., Brock C. M., Fisher J., Sands A. E.), Industr. and Engng. Chem., 1953, 45, № 6, 1378—1384 (англ.)

12874. **Методы определения содержания гуминовых кислот в твердых горючих ископаемых. Кухаренко Т. А.**, Химия и технол. топлива, 1956, № 5, 32—43

Приведены результаты изучения и сравнительных исследований методов определения содержания гуминовых к-т (ГК) в торфе, бурых и выветрившихся каменных углях при извлечении ГК водн. р-ром NaOH.

Рекомендуется вести извлечение ГК на водяной бане в течение 2 час., для исчерпывающего извлечения ГК проводить многократную обработку образцов р-ром NaOH до получения слабоокрашенного фильтрата, применять 1%-ный р-р NaOH в кол-ве 100 *мл* на 1 *г* угля с содержанием ГК до 25% и 200 *мл* при более высоком содержании. Сопоставлением различных методов определения ГК: весового, заключающегося в осаждении ГК из щел. р-ров разб. H_2SO_4 и HCl, промывке, сушке и взвешивании осадка, объемного, основанного на определении C в щел. р-ре при действии сильного окислителя, и колориметрического — по измерению оптич. плотности щел. р-ров ГК, показано, что весовой метод наиболее точный, но и наиболее трудоемкий, поэтому в зависимости от цели исследования целесообразно применять один из описанных методов. В. Кельцев

12875. **Определение следов кислорода в газовых смесях. Петер** (Über die Bestimmung von Sauerstoffspuren in Gasgemischen. Peter Max), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und Wasser-fachmännern, 1956, **36**, № 2, 40—47 (нем.)

Исследовалась возможность применения колориметрич. метода определения O_2 с помощью аммиачного р-ра CuCl для анализа городского газа, содержащего небольшие кол-ва O_2 и C_2H_2. Установлено, что в присутствии C_2H_2 образуется ацетилид меди, мешающий определению; это можно устранить путем центрифугирования либо использования способности ацетилида меди приклеиваться к жировому слою, наносимому на поверхность газовой пипетки. Миним. кол-во O_2, которое может быть определено в 1-литровой газовой пробе, составляет 0,01 *мл*. Проводились также предварительные колориметрич. спектрофотометрич. определения O_2 с помощью щел. р-ра пирокатехина + $FeSO_4$, которые показали, что этот метод также позволяет определять O_2 при соблюдении определенных условий. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 66058

Б. Энглин

12876 К. **Химия угля. Рога, Вненковская, Ихнатович** (Chemia węgla. Roga B., Wnękowska L., Ihnatowicz A., Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1955, 311, 1 nlb. s., mapa, il., 31 zł.) (польск.)

12877 К. **Технология сушки, разогрева и пуска коксовых печей. Лгалов К. И., Халабузарь Г. С., Кафтан С. И.** Харьков, Металлургиздат, 1954, 367 стр. 13 р. 50 к.

12878 К. **Опыты по подземной газификации в Англии** (British trials in underground gasification, 1949—1955. London, H. M. S. O., 1956, iv, 90 pp., ill., 8 sh.) (англ.)

12879 Д. **К вопросу об исследовании углерода и ископаемых углей. Ле-Ра** (Contribution à l'étude du carbone et des charbons minéraux. Le Rat Bernard. Thèse. Ing.-doct. Paris, 1954, 152 ff. ill.-Dactylogr), Bibliogr. France, 1955, **144**, № 47, Suppl. thèses, 1954, № 10, 161 (франц.)

12880 Д. **Исследования в области органических соединений серы каменных углей в связи с их обогащением для целей коксования. Рубинштейн А. Л.** Автореф. дисс. канд. техн. н. Всес. н.-и. ин-та по обогащению и брикетированию углей, М., 1955

12881 Д. **Исследования фенолов, получаемых при гидрогенизации бурого угля. Кольбе** (Untersuchungen über die Phenole der Braunkohlenhydrierung. Kolbe Joachim. Diss., Math.-naturwiss. F., Halle, 1953, BL.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 1, 69 (нем.)

12882 Д. **Исследование некоторых параметров двухзонного процесса газификации торфа повышенной зольности в газомоторной установке небольшой мощности. Федосов И. М.,** Автореф. дисс. канд. техн. н., Объедин. уч. совет Всес. н.-и. ин-та механиз. с. х. и Всес. н.-и. ин-та электрифик. с. х., М., 1955

12883 Д. **Исследование термической подготовки антрацитов при слоевом сжигании. Митулинский В. Д.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Азерб. индустр. ин-т, Новочеркасск, 1955

12884 П. **Способ обезвоживания каменноугольной смолы** (Procédé pour deshydrater le goudron de houille.) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Франц. пат. 1091157, 7. 04. 55 [J. usines gaz., 1955, **79**, № 8, 335 (франц.)]

Некоторые сорта смол образуют эмульсии, содержащие до 40% воды. Обычным методом обезвоживания таких смол путем нагревания под давлением нельзя получить допустимого для современных перегонных установок содержания воды. Возникающая при этом необходимость нагрева смолы до кипения сопряжена с трудностями и потерями. Фирма Koppers разработала способ, позволяющий исключить эту операцию. Эмульсию с высоким содержанием воды помещают в сепаратор как промежуточный слой между смолой и водой, нагревают до 175° и перепускают в резервуар, где часть воды испаряется. Наряду с этим механич. воздействие выделяющихся в эмульсии пузырьков водяного пара облегчает последующее разделение воды и смолы. Жидкую фракцию возвращают в сепаратор, а испарившаяся фракция присоединяется к сырому газу. В случае относительно легко разделяющихся эмульсий выделенную фракцию эмульсии вновь не нагревают, а вводят в слой горячей смолы в баке для промывки под атмосферным давлением, который расположен перед сепаратором повышенного давления. Регулируют время пребывания смолы и эмульсии таким образом, что смола, поступающая в сепаратор, содержит не более 25—30% воды.

Г. Марголина

12885 П. **Очистка низкокипящих сырых фенолов. Ньюуэрт** (Purification of low boiling tar acids. Neuworth Martin B.) [Pittsburgh Consolidation Coal Co.]. Пат. США 2734925, 14.02.56

Сбособ удаления низших алифатич. карбоновых к-т (I) (в частности, масляной к-ты) из смеси низкокипящих фенолов (II), получаемой из каменноугольной, буроугольной, сланцевой и нефтяной смол, включает следующие ступени: II, практически освобожденные от нейтр. углеводородов путем экстракции р-рителем либо обычной щел. экстракцией, растворяются в органич. р-рителе, напр., метиловом спирте, ацетоне, метилэтилкетоне; полученный р-р пропускается через слой сильнощел. анионообменной смолы (III), содержащей четвертичные аммониевые группы; р-р II, освобожденный от I и тиофенолов, направляется в колонну ректификации для отделения р-рителя. Для некоторых целей, напр., в произ-ве синтетич. смол, возможно непосредственное использование очищ. р-ра; отработанная III регенерируется 5—10% NaOH, вытесняющим только I. При применении полярного органич р-рителя некоторое кол-во III переходит в р-р, основание может быть легко извлечено с помощью катионообменной смолы, содержащей сульфогруппы. Использовались ионообменные агенты марок Amberlite TRA-400 и Amberlite IR-100 произ-ва Resinous Product and Chemical Co.

Е. Мильвицкая

12886 П. **Способ совместных очистки и метанирования газовых смесей, содержащих водород и кислородные соединения углерода** (Procédé de purification et méthanisation combinées de melanges gazeux contenant de l'hydrogène et des oxydes de carbone) [Ruhrchemie A.-G.]. Франц. пат. 1090550, 31. 03. 55 [J. usines gaz, 1955, **79**, № 8, 333 (франц.)]

Метанирование смесей H_2 и CO позволяет получать газы с повышенной теплотворной способностью для пром-сти, а также нетоксичный бытовой газ. Метанирование является результатом известных р-ций, протекающих в присутствии катализаторов, обычно никелевых. Продолжительность срока службы катализаторов зависит от чистоты обрабатываемого газа. Очистка последнего с одновременным метанированием и является предметом изобретения Ruhrchemie. Газ, в котором содержание CO составляет от 0,5/10 до 1/10 от кол-ва H_2, предварительно очищают обычным способом от большей части содержащегося в нем H_2S. При т-ре 400—500° под давл. 5—25 *кг/см²* газ проходит последовательно через три псевдоожиженных слоя мелкозернистых материалов. Первый из этих слоев состоит из истощенного окисленного и сульфированного катализатора, содержащего Ni, MgO и кизельгур; величина зерен такова, что они проходят через сита с 500—5000 отверстий в 1 *см²*. При соответствующей скорости газа, при которой твердые частицы поддерживаются в состоянии турбулентной взвеси, органич. S переходит в H_2S, а ненасыщ. углеводороды, осмоляющиеся при полимеризации, превращаются в насыщ. углеводороды. Второй слой состоит из щел-зем. соединений: негашеной извести или известняка, в смеси с активатором, состоящим из кислородных соединений Fe, Al, Ti или Si. Второй слой поглощает продукты H_2S, образующиеся при введении в газ воздуха или O_2 в кол-ве, в 4—7 раз превышающем теор. расход O_2 на р-цию образования SO_4. Полностью очищ. газ с добавкой водяного пара, если его содержание в газе недостаточно, поступает в третий псевдоожиженный слой свежего катализатора, в котором заложены охлаждающие устройства для отвода тепла р-ции. Получаемый после удаления CO_2, газ может содержать более 90% CH_4. Г. Марголина

12887 П. **Метод отделения углеводородов хиноидной структуры от углеводородов бензоидной структуры.** Свеп (Verfahren zur Abtrennung von einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen mit chinoider Struktur, wie Anthracen von einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen mit benzoider Struktur, wie Phenanthren. Sweep Eduard) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 939572, 23. 02. 56

Для отделения одного или нескольких углеводородов хиноидной структуры (напр., антрацена) от одного или нескольких углеводородов бензоидной структуры (напр., фенантрена) смесь углеводородов обрабатывается селективным р-рителем, который полностью или частично состоит из фторсульфоновой к-ты (FSO_3H). Экстракция производится при т-ре $< 0°$, предпочтительно около —20°. Экстрагируемая смесь может быть растворена в продукте, не смешивающемся (полностью или частично) с селективным р-рителем. Е. Соколова

12888 П. **Скоростная сухая перегонка углей и использование полученных продуктов** (Distillation instantanée des charbons et utilisation des produits obtenus) [Soc. de Technique Industrielle]. Франц. пат. 1071031, 24.08.54 [Chemie et industrie, 1955, **73**, № 5, 936 (франц.)]

При сухой перегонке угля с величиной зерен до 3 *мм* во взвешенном виде в печах в течение < 30 сек. можно варьировать содержание летучих и полукокса и, в значительной степени, кол-во смолы, а также кол-во и качество получаемого газа. Е. Покровская

12889 П. **Метод удаления и получения смолы, аммиака и сероводорода из газов сухой перегонки.** Брейтбах Шмидт, Шнейдер (Verfahren zur Abscheidung und Gewinnung von Teer. Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus Gasen der trockenen Distillation. Breitbach Fritz, Schmidt Josef, Schneider Theodor) [Fa. Carl Still]. Пат. ФРГ 914175, 28. 06. 54 (Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 260 (нем.)]

Сырые газы сухой перегонки твердых топлив охлаждают вначале непосредственным разбрызгиванием движущейся в кругообороте воды, а затем посредством теплообмена до ~20° и промывают в колонне NH_3-водой, полученной от предыдущей обработки газа. Далее из этой воды, обогащенной H_2S, выделяется H_2S. Движущаяся в кругообороте вода в горячем состоянии непосредственно подогревает газы на дальнейшей ступени процесса. Часть этой воды регулярно отбирают и для удаления солей NH_4 обрабатывают в горячем состоянии известковым молоком с последующей продувкой частью газового потока после поглощения NH_3 из исходных газов. Газы, обогащенные при этом NH_3, соединяются с основным газовым потоком перед теплообменником. А. Моцарева

12890 П. **Обессеривание полукокса.** Горин, Зилке (Desulfurization of low temperature carbonization char. Gorin Everett, Zielke Clyde W). [Pittsburgh Consolidation Coal Co.]. Пат. США 2717868, 13. 09. 55

По предложенному методу обессеривание многосернистого полукокса осуществляется путем контактирования его газом, содержащим H_2, CH_4 и практически не содержащим H_2S, при давл. 5—15 *ат*, т-ре 590—930° в течение 10—100 мин. Дана схема процесса. Н. Кельцев

12891 П. **Установка для газификации твердых мелкодробленных топлив** (Installation servant à la gazéification de combustiblls solides finement divisés) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Франц. пат. 1086774, 16. 02. 55 [J. usines gaz., 1955, **79**, № 8, 333—334 (франц.)]

При газификации пылевидного топлива подают его в газогенератор через фурмы в виде взвеси в воздухе, более или менее обогащенной O_2; фурмы, расположенные концентрически по отношению к первым, позволяют добавлять водяной пар или CO_2. Скорость р-ций зависит от скорости диффузии между различными фазами и требует повышенных т-р, что обусловливает применение O_2. Фирмой Koppers предложено непосредственное использование физ. тепла газа для получения перегретого пара высокого давления, используемого в произ-ве электрич. энергии. Газогенератор может быть объединен с котлом и перегревателем в общем металлич. кожухе в один компактный агрегат, полностью свободный от потерь пригодного для использования тепла. Пар для газогенератора (в данном случае не нужен пар высокого давления) производится в спец. котле. По другому варианту предлагается газовая турбина с замкнутым циклом работы: газ после его расширения в турбине подогревают в теплообменнике, рекомпримируют и вновь подают в турбину. Лопатки турбины так же, как стенки теплообменника нельзя без риска быстрого износа их нагревать выше определенного уровня, который ограничивает т-ру у входа генераторного газа в теплообменник. Избыток тепла отнимается в паровом котле, расположенном между газогенератором и теплообменником. При выходе из последнего газ имеет т-ру порядка 550° и может часть своего тепла отдать либо в другом котле, либо в подогревателе воды. В случае остановки газовой турбины автоматич. устройство изолирует турбину от теплообменника и включает в работу вентилятор, который начинает подавать в теплообменник холодный воздух вместо газа. Г. Марголина

12892 П. **Производство горючего газа из твердого углеводородсодержащего топлива, в частности, из битуминозных углей.** Леффер (Production of combustible gas from hydrocarbonaceous solids, particularly bituminous coals. Leffer Frederick

A. W.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2727813, 20.12.55

Предложен непрерывный способ произ-ва горючего газа из твердых топлив, по которому мелкодробленные частицы топлива вводят в зону перегонки (ЗП) и контактируют в ней со смесью перегретого пара и горячих продуктов горения (ПГ), имеющих небольшую конц-ию O_2, в результате чего происходит окислительная и деструктивная перегонка топлива, с образованием кокса и газообразных продуктов перегонки, лишенных O_2. Частицы кокса из ЗП и нагретые циркулирующие частицы твердого остатка с низким содержанием С вводятся в газогенераторную зону (ГЗ); газообразные продукты перегонки из ЗП также вводятся в ГЗ в смеси с горячими ПГ; т-ра в ГЗ выше чем в ЗП и обеспечивает р-цию С с H_2O с образованием СО и H_2. Частицы топлива с пониженным содержанием С направляются из ГЗ в нагревательную зону (НЗ), куда подается окислительный газ, содержащий регулируемое кол-во O_2; в НЗ происходит частичное сжигание остаточного С топлива при т-ре более высокой, чем требуется для р-ции $C + H_2O$; образующиеся здесь ПГ, не содержащие O_2, и часть потока горячих, частично выгоревших частиц топлива вводятся отсюда в ГЗ. Остальной поток частиц топлива из НЗ вводится в зону полного горения, где дожигается С топлива при избытке O_2; часть ПГ из зоны полного горения, содержащих O_2 и имеющих т-ру выше, чем т-ра в ЗП, смешивается с перегретым паром и вводится в ЗП. Горючий газ из ГЗ направляется по назначению. Приведена схема процесса. В. Кельцев

12893 П. **Газификация битуминозных материалов. Руммель** (Gasification of bituminous materials. Rummel Roman). Канад. пат. 517501, 18. 10. 55

При карбонизации и газификации битуминозных материалов последние обрабатываются осушающим газом с низкой влажностью, после чего подаются первичный, вторичный и дополнительный промывные газы, которые хорошо контактируют с указанными материалами. В промывных газах также содержится незначительное кол-во влаги. У. Андрес

12894 П. **Способ и установка для производства из твердых топлив газа, карбюрированного нефтепродуктами. Вагнер** (Procédé et installation de production de gaz intégral carburé à l'huile à partir de combustibles solides. Wagner O.). Франц. пат. 1090764, 4. 04. 55 [J. usines gaz., 1955, 79, № 8, 333 (франц.)]

Тепловой баланс произ-ва полностью карбюрированного газа можно улучшить, если сэкономить хотя бы часть того тепла, которое расходуется для достижения т-ры, необходимой для карбюрирования выходящего из реторты газа, а затем непроизводительно теряется в холодильных и промывочных аппаратах. Нет необходимости карбюрировать более 1/4 объема газа; этот газ может быть водяным, отбираемым в газогенераторе и следовательно имеющим достаточную т-ру; его теплотворную способность доводят до 6000—7000 *ккал*. Частицы остаточной нефти удаляют из карбюратора и фиксатора, пропуская через них после фазы газования в обратном направлении водяной пар, который затем вводят в газогенератор. Важно, чтобы реторта для перегонки и сушки получала необходимое кол-во тепла и были учтены требования процесса произ-ва водяного газа. Г. Марголина

12895 П. **Газогенератор прямоугольного поперечного сечения. Гёбель, Кронахер** (Gaserzeuger mit einem im waagerechten Querschnitt rechteckigen Vergasungsschacht. Goebel Max, Kronacher Hermann) [Dr. C. Otto & Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 929440, 27. 06. 55

Предложена конструкция газогенератора прямоугольного поперечного сечения с двумя регенеративными нагревателями, имеющими общие продольные стенки с шахтой газогенератора, отличающаяся конструктивным размещением камер горения, регенеративных нагревателей, обогревательных каналов и мест ввода воздуха и газа. Даны эскизы. В. Кельцев

См. также: Продукты коксования углей, использование 12788, 12789. Анализ углей 11528, 12140. Сточные воды 12790. Техника безопасности 14271

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

12896. **Роль нефтяных продуктов в химической промышленности Европы. Майор** (Le rôle des produits petroliers dans l'industrie chimique européenne. Mayor Y.), Ind. pétrole, 1955, 23, № 262, 173, 175, 177, 179 (франц.)

12897. **Общие направления в нефтяной промышленности. Миллер** (Petroleum industry trends. Miller D. E.), Rev. Petrol. Technol., 1952—1954 (1955), 14, 207—217 (англ.)

Обзор статей по спросу на нефтяные продукты за 1951—1954 гг. в США, Канаде, Западной Европе, Среднем и Дальнем Востоке и других странах, запасам и добыче нефти, а также технико-экономич. показатели по переработке и транспорту нефти и нефтепродуктов по отдельным странам. Библ. 25 назв. З. Векслер

12898. **Нефтяная промышленность. Мерфри** (Petroleum industry. Murphrie E. V.), Industr. and Engng. Chem., 1953, 45, № 7, 1442—1444 (англ.)

12899. **Нефтяная и газовая промышленность Италии.**—(Italy's oil and gas industry.—), Petrol. Times, 1955, 59, № 1506, 481—482 (англ.)

12900. **Обзор по топливу за 1955 год.** (昭和30年度における重要な燃料關係事項), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, 35, № 348, 178—256 (япон.)

Библ. 627 назв.

12901. **Некоторые аспекты исследовательской работы в нефтяной промышленности. Катчпол** (Some aspects of research in the pertoleum industry. Catchpole W. M., Publ. Instn. Gas Engrs, 1955, № 479, 28 pp., ill.) (англ.)

12902. **Актуальные вопросы химии нефти. Брейбрук** (Aspects actuels de la chimie du pétrole. Braybrook F. H.), Techn. et applic. petrole, 1955, Usines pétrochimie, 11-21 (франц.)

12903. **Международный нефтяной конгресс в Риме. Хегедюш** (A római nemzetközi kőolajkongresszus. Hegedűs Ferenc), Bányászati lapok, 1955, 10, № 11, 614—615 (венг.)

Аннотации прочитанных докладов. К. З.

12904. **Новое в области переработки нефти по материалам IV Международного нефтяного конгресса. Руф** (Die neuere Entwicklung auf dem Gebiete der Erdölaufarbeitung (Refining) im Spiegel des IV. Welt-Erdölkongresses. 5. bis 15 Juni 1955, in Rom. Ruf H.], Chem. Rundschau, 1955, 8, № 11, 225—226 (нем.)

12905. **Настоящее и будущее нефтехимической промышленности. Ридел** (Petrochemicals today and tomorrow. Reidel John C.), Oil and Gas J., 1954, 53, № 18, 83—86 (англ.)

12906. **Развитие нефтехимической промышленности в Германии. Хорн** (Die Entwicklung der petrochemischen Industrie in Deutschland. Horn O.), Erdöl

und Kohle, 1955, 8, № 6, 387—388 (нем.; рез. англ. франц.)

12907. **Десять лет нефтеперерабатывающей промышленности в Югославии. Боранич** (Deset godina prerade nafte u ENRJ. Boranić Vilim), Nafta (Zagreb), 1955, 6, № 8, 257—261 (сербо-хорв.; рез. англ.)

12908. **Сбор и транспорт нефтей. Симонович, Танаскович, Тасич** (Sabiranje i transport nafte. Simonović Momčilo, Tanasković Pavle, Tasić Momčilo), Nafta (Zagreb), 1955, 6, № 3, 87—93 (сербо-хорв.; рез. англ.)
Приведены расчетные и графич. данные по вязкостям сырых нефтей при различных т-рах; рассмотрены технич. условия сбора и транспорта по трубопроводам вязких нефтей и, в частности, метод прогрева трубопроводов электрич. током (с учетом опыта Канады и ФРГ). К. З.

12909. **Хранение и транспорт тяжелого жидкого топлива. Эмерик** (The storage and handling of fuel oil. Emerick Robert H.), J. Plumb., Heat., Air Condit., 1955, 127, № 1, 66—69 (англ.)
Рассматриваются вопросы траспорта и хранения тяжелого жидкого топлива, размещения емкостей под землей и на поверхности, формы емкостей, потери при транспортировке, условия летнего хранения, безопасности и стоимости транспортировки и хранения. У. Андрес

12910. **Транспорт нефтепродуктов. Мейвин** (Bulk handling of petroleum products. Mavin S.), Australas. Engr, 1955, 46, Sept., 61—66 (англ.)
Кратко описаны водн., трубопроводный, железнодорожный и автомобильный транспорт нефтепродуктов. Приведены историч. сведения о развитии каждого из видов транспорта, основные технич. характеристики транспортных средств, условия их использования и опыт, накопленный в области каждого из видов транспорта нефтепродуктов. У. Андрес

12911. **Транспорт, хранение и распределение. Стерджесс, Уотсон** (Transport, storage and distribution. Sturgess E. J., Whatson R. N.), Rev. Petrol. Technol., 1952—1954 (1955), 14, 194—206 (англ.)
Обзор за 1952 —1954 гг. развития трубопроводного транспорта, а также перевозок нефтепродуктов в танкерах (устройство, эксплуатация, контроль, техника безопасности). В области хранения нефтепродуктов рассмотрены работы по устройству резервуаров, автоматизации слива нефтепродуктов, возможности подземного хранения, а также направления в решении проблемы борьбы с потерями нефтепродуктов при хранении. Дана характеристика развития перевозочных средств, заправочных станций, способов замера и отпуска нефтепродуктов. Библ. 142 назв. З. Векслер

12912. **Перекачка газового бензина по трубопроводам для сырой нефти. Адамс** (Batching natural gasoline through crude oil pipe lines. Adams C. N.), Pipe Line News, 1955, 27, № 10, 40—42 (англ.)
Описаны работы по перекачке газового бензина по трубопроводам для сырой нефти на участке протяженностью более 160 *км* в штате Оклахома США, проводившиеся с 1951г. Указаны методы предотвращения загрязнения бензина, получения миним. кол-ва смеси, а также контроля перекачки. У. Андрес

12913. **Производственно-технологическая оценка нефтей. Джамбов** (Производственно-технологическа оценка на нефта. Джамбов Гошо), Тежка промишленост, 1955, 4, № 6, 48—52 (болг.)

12914. **Производство продуктов нефтехимического синтеза и его рентабельность. Рейдел** (Do petrochemicals pay? Reidel John C.), Petroleo Interamer., 1955, 13, № 3, 38—44, 71 (англ., исп.)

12915. **Модернизация нефтеперерабатывающего завода в Антверпене. Джонс** (Antwerp refinery completely modernized. Jones G. Morgan), Petrol. Engr., 1955, № 4, C19, C21, C22, C24 (англ.)

12916. **Новый завод синтеза по Фишеру — Тропшу в Сасольбурге (Южная Африка). Трамм** (Inbetriebnahme der Ruhrchemie/ Lurgi-Fischer-Tropsch-Synthese in Sasolburg (Südafrika). Tramm Heinrich), Brennstoff-Chemie, 1956, 37, № 7-8, 117—119 (нем.)
Описание нового з-да синтеза жидкого топлива из CO и H_2. Синтез-газ, получаемый в генераторах высокого давления (Лурги), подвергается ректизольной очистке и поступает в 5 реакторов для синтеза фирмы Рурхеми-Лурги общей производительностью 80 000 *т* в 1 год первичных продуктов. В процессе применяется высокопроизводительный стационарный Fe-катализатор. Е. Соколова

12917. **Пуск нефтеперерабатывающего завода в Альтоне (Австралия). Сваминатхан** (Altona, Australia, refinery on stream. Swaminathan V. S.), Petrol. Engr, 1955, 27, № 4, C47—C49 (англ.)

12918. **Роль микробов в образовании нефти. Бирстекер** (How ticrobes affect the formation of oil. Beerstecher Ernest), Oil and Gas J., 1955, 54, № 6, 357—358, 360 (англ.)
Рассмотрены гипотезы и литературные данные, обосновывающие роль микробов в образовании нефти. Описаны 3 основные типа микробов и представления о воздействии их на превращение сульфатов в сульфиды, образование циклич. углеводородов, полимеризацию легких углеводородов, превращение нефти парафинового основания в нафтеновую. Р. Ошер

12919. **Коэффициенты сжимаемости природных газов венгерских месторождений. Варконь** (Földgázaink tùlsüríthetöségi tényezöje. Várkony Rezso), Bányászati lapok., 1955, 10, № 11, 601—605 (венг.)
Изложен метод расчета и приведены графики по коэфф. сжимаемости природных газов венгерских месторождений; даны примеры расчетов этого коэфф. при различных давлениях и температурах. К. З.

12920. **Исследование по снижению поверхностного натяжения на границе раздела вода — нефть. Черкез, Негоеску** (Reducerea tensiunii interfaciale apă — ţiţei. Cerchez V., Negoescu G.), Studii şi cercetări chim., 1955, 3, № 3-4, 209—224 (рум.; рез. русс., франц.)
Измерениями поверхностного натяжения на границе раздела вода — нефть было установлено, что эта величина в большой степени зависит от чистоты нефти. Опыты с введением добавок: нафтеновых к-т, сульфокислот, Na-соли сульфокислоты и сульфированного касторового масла показали, что сульфокислоты и их Na-соли уменьшают поверхностное натяжение в наибольшей степени. Проведение тех же опытов в присутствии гексаметафосфорнокислого (I), хлористого (II) и сернокислого (III) Na показало, что II несколько усиливает снижение этой величины, I незначительно влияет на него, а III не влияет вовсе. Показано, что глина не оказывает никакого влияния на снижение поверхностного натяжения на границе раздела вода — нефть. К. З.

12921. **Физические свойства нефтяных фракций. Ван-Уинкл** (Physical properties of petroleum fractions. Van Winkle M.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 6, 136—138 (англ.)

12922. **Сырая нефть и нефтепродукты.** — (Crude petroleum and its products. A symposium. —), Rev. Petrol. Technol., 1952—1954 (1955), 14, 111—155 (англ.)
Обзор работ по методам классификации нефтей, характеристике нефтей ряда стран (США, Канады, Южной Америки, Италии, Германии, Среднего Восто-

ка, Индонезии, Мексики, Румынии, Венецуэлы), запасам, потреблению природных газов и их подземному хранению. Рассмотрены работы по методам разделения легких углеводородов, их характеристике и использованию, произ-ву ожиженных нефтяных газов и газового бензина. Отмечены основные направления работ по моторным и авиационным бензинам, топливам для авиационных турбин, дизельным топливам, смазочным материалам, охлаждающим и гидравлич. жидкостям, присадкам, битумам и битумным эмульсиям, нефтяным парафинам, а также спец. продуктам. Библ. 599 назв. З. Векслер

12923. Техническое состояние нефтехимической промышленности. Ватанабэ (石油化學工業技術の概要. 渡邊伊三郎). コールタール. Кору тару, Coal Tar, 1954, 6, № 12, 12—16 (япон.)

12924. Новые задачи в области химии и химической переработки нефти. Сергиенко С. Р., Вестн. АН КазССР, 1956, № 8, 25—43

Обзор направлений исследования нефтей и химизации нефтяной пром-сти в шестой пятилетке. Библ. 37 назв. И. Руденская

12925. Эволюция понятия о вязкости смазочных материалов. Виттадини (Evoluzione del concetto di viscosita nel campo dei lubrificanti. Vittadini Annibale), Chimica, 1955, **31**, № 5, 189—191 (итал.)

12926. Промышленные способы выделения этилена из газов нефтепереработки. Платонов В. М., Хим. пром-сть, 1956, № 5, 52—59

Обзор. Рассмотрены методы: адсорбционно-ректификационный, низкотемпературного фракционирования, а также непрерывной адсорбции (гиперсорбции) и др. Библ. 51 назв. И. Руденская

12927. Основные направления химической переработки нефтяных углеводородов. Топчиев А. В., Кренцель Б. А., Хим. наука и пром-сть, 1956, **1**, № 3, 248—258

Обзор современного состояния нефтехимич. синтеза и основных направлений его развития — получение кислородсодержащих продуктов, хлорпроизводных углеводородов, полимеризация непредельных углеводородов. Рассмотрены источники сырья для нефтехим. синтеза — термич. превращение тяжелых нефтяных остатков, высокотемпературные процессы переработки газообразных парафиновых углеводородов, использование жидких углеводородов нефти, способы разделения углеводородных смесей. Библ. 28 назв. Р. Ошер

12928. Необходимость специализированного оборудования для процессов нефтехимического синтеза. Оуэн (Is the equipment specialized? Owen Ernest V.), Petrol. Refiner, 1954, **33**, № 12, 197—206 (англ.)

12929. Развитие производства нефтехимических продуктов. Джексон, Краусс (It's an easy road from conventional fuels to petrochemicals. Jackson W. K., Krausse D. M.), Petrol. Process., 1955, **10**, № 6, 872—875 (англ.)

Краткий обзор развития произ-ва химикалий одной из нефтеперерабатывающих компаний США. Из щел. отброса после очистки крекинг-бензинов извлекают технич. крезол, из меркаптанов, получаемых при обессеривании бензинов, получают одоранты для природного газа. На основе высокоароматизированных фракций платформинга получают ароматич. углеводороды: бензол, толуол, ксилолы; из смеси последних фракционированной кристаллизацией выделяют *n*-ксилол. Изобутилен перерабатывается на полибутены, применяемые для приготовления пластмасс, а также в качестве присадок для смазочных масел и асфальта. Г. Марголина

12930. Реконструкция комбинированной двухпечной установки для повышенного отбора дизельного топлива. Овчинников Б. Н., Верещагин А. Н. В сб.: Вопр. нефтяного произ-ва. Молотов, Книгоиздат, 1955, 29—53

Дается описание схемы работы комбинированной двухпечной установки до и после реконструкции, проведенной с целью увеличения отбора дизельного топлива (ДТ) за счет введения в его состав всех керосиновых и хвостовых бензиновых фракций. Реконструкция установки позволила повысить выход светлых с 57 до 66% и отбор ДТ с 14 до 33%. Выход бензина при этом снижается с 41 до 33%. Приводятся результаты исследования процесса легкого крекинга мазута при повышенном отборе ДТ из краснокамской и туймазинской нефтей. Рекомендуется принципиальная технологич. схема двухпечной комбинированной установки, не имеющая недостатков реконструированной установки и позволяющая получить 33% автобензина с повышенным октановым числом и 35% ДТ. Б. Энглин

12931. Исследование конверсии углеводородов в реакторе с движущимся катализатором. Фабуш (Szénhidrogénak átalakitása mozgóágyas reaktorban. Fabuss Béla), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 7, 213—216 (венг.)

Приведено содержание доклада Шегеди на физ.-хим. конференции о результатах лабор. исследований конверсии углеводородов в реакторе с движущимся катализатором. Дано описание установки и условий опытов, приведены графики выходов продуктов каталитич. крекинга (газа, бензина, масел, кокса) в зависимости от параметров процесса, напр. т-ры (до 600°). Приведены расчетные термодинамич. показатели процесса с сопоставлением их с данными зарубежных, в частности советских исследователей. К. З.

12932. Высокотемпературный крекинг углеводородов в паровой фазе. — (High temperature, vapor-phase cracking of hydrocarbons. —), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 12, 2467—2469 (англ.)

Описана проточная лабор. установка для изучения процесса высокотемпературного парофазного термич. крекинга (пиролиза) газообразного и жидкого углеводородного сырья (пропана, бутана, газового бензина, дистиллатных и остаточных нефтепродуктов, сланцевой смолы) с целью получения топливного газа и сырья для нефтехим. пром-сти. Указана применяемая методика опытов и приведены полученные результаты. Библ. 54 назв. Е. Соколова

12933. Процессы ароматизации в нефтяной промышленности. Получение чистых ароматических углеводородов. Ривас-Капдевила (Procesos de aromatiszación en la industria del petróleo. Obtención de hidrocarburos aromáticos puros. Rivas Capdevila Ni-colas), Combustibles, 1955, **15**, № 77, 14—29 (исп.)

Обзор. Библ. 158 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 37038. И. Р.

12934. Химическая переработка нефти и газа. Увеличение добычи газолина. Крокетт, Уиджери (Petrochemicals. A growing natural gasoline outlet. Crockett Lucien O., Widgery Rolande C.), Petrol Engr., 1955, **27**, № 10, C-15—C-16, C-18—C-19, C-22—C-24 (англ.)

Отмечается значительное увеличение в США произ-ва хим. продуктов на основе нефти и природного газа: алифатич. и ароматич. соединений, синтетич. моющих средств и др. Для хим. переработки используется 8% природного и 30% сжиженных газов. Кратко рассмотрены основные направления и размеры хим. переработки компонетов природного газа: CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} и газового бензина. Н. Кельцев

12935. **Восстановление завода по гидрокрекингу при высоком давлении.** **М о р и к а в а, Т а к а к и** (高壓水素添加工場の復興建設概要。森川清.高木智雄), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, 18, № 3, 120—128 (япон.)

12936. **О глубине гидрирования ароматических углеводородов в процессе деструктивной гидрогенизации нефтяных остатков.** **К а ц о б а ш в и л и Я. Р., К у р к о в а Н. С.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 3, 31—37

Рассмотрены вопросы термодинамически возможных степеней превращения ароматич. углеводородов в нафтеновые при различных т-рах и давлениях H_2 и сравнительной глубины гидрирования их в процессе деструктивной гидрогенизации нефтяных остатков под давл. 30 и 300 *атм*. Показано, что независимо от применяемого давления при деструктивной гидрогенизации нефтяных остатков не удается достигнуть полного гидрирования ароматич. соединений; при давл. 30 и 300 *атм* глубина гидрирования и содержание ароматич. углеводородов в конечных продуктах практически одинаковы и составляют, напр. в керосиновых фракциях 30—35 вес. %: для достижения достаточно высоких степеней гидрирования ароматич. углеводородов при деструктивной гидрогенизации нужно идти по пути подбора высокоактивных катализаторов, чтобы приблизиться к термодинамич. равновесным выходам. Библ. 21 назв. Л. Андреев

12937. **Получение ароматических соединений из нефти.** **Л у е т и ч** (Dobivanje aromata iz nafte. L u e t i c P a v i c a), Kemija u industriji, 1955, 4, № 7, 128—132 (хорв.)

Рассмотрены основные методы и технологич. принципы получения ароматич. углеводородов на основе нефтяного сырья и их отделения от других углеводородов. К. З.

12938. **Катализатор для производства метана из водорода и окиси углерода.** **Ш л е з и н г е р, Д и м и т е р, Г р е й с о н** (Catalyst for producing methane from hydrogen and carbon monoxide. S c h l e s i n g e r M. D., D e m e t e r J. J., G r e y s o n M u r r a y), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 1, 68—70 (англ.)

Для получения газа с высокой теплотворностью из синтез-газа путем гидрирования CO в CH_4 применен Ni (или Co) катализатор Ренея, получаемый выщелачиванием р-ром NaOH или KOH 3—5% Al из сплава 42% Ni и 58% Al, с последующей промывкой водой до нейтр. р-ции. Катализатор в виде зерен размером 2,5—3,5 *мм* применен для гидрирования CO в стационарном слое, а зерна размером 0,06—0,18 *мм* применялись в псевдоожиженном слое. При гидрировании под давл. 21 *ати*, т-ре 300—400° и объемной скорости подачи смеси состава $H_2 : CO = 2{,}94$ от 1500 до 10 000 $час^{-1}$ степень превращения достигала 95—97%, содержание CH_4 в газе 81—90%, высшая теплотворность газа 7650—8120 *ккал/м*^{3}. Катализатор стоек к перегреву вначале слоя (до 450°) и допускает регенерацию путем повторного выщелачивания. Большое влияние на процесс оказывает соотношение $H_2 : CO$, так при $H_2 : CO < 2{,}6$ возможны углистые отложения на катализаторе, а при избытке H_2 за счет неполной его конверсии снижается теплотворность газа. В. Щекин

12939. **Производство нефтехимических продуктов в условиях небольшого нефтезавода.** **Д ж э к с е н, К р а у с е** (How a small company got into petrochemicals. J a c k s o n W. K., K r a u s s e D. M.), Oil and Gas J., 1955, 54, № 9, 102, 104—105 (англ.)

Показано развитие произ-ва нефтехимикатов, наряду с получением различных топлив, одной из нефтеперерабатывающих компаний США. Освоено получение следующих продуктов: технич. крезола, меркаптанов (для одорации природного газа), остаточного масла для произ-ва сажи, индивидуальных ароматич. углеводородов, в том числе *n*-ксилола, а также полибутиленов. Е. Соколова

12940. **Переработка нефтяных остатков.** **А л л и н д е р** (Handling reduced crudes. A l l i n d e r F o r r e s t S.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 11, 197—200 (англ.)

Описание схемы переработки остатка от перегонки нефти методом вакуум-испарения с последующим легким крекингом остатка из вакуум-испарителя. Вакуум-испарение увеличивает выход газойля-сырья для каталитич. крекинга и снижает кол-во тяжелого остатка. Процесс позволяет получить дополнительное кол-во бензина и газойля и уменьшает потребность в дистиллатном топливе для разбавления получаемого тяжелого остатка до кондиций котельного топлива. Е. Соколова

12941. **Современные вопросы сжигания мазута.** **Л ё р и н ц** (A pakuratüzelés időszerű kérdései. L ő r i n c z J ó z s e f), Magyar energiagazd, 1955, 8, № 10, 386—390 (венг.)

Рассмотрены теоретич. вопросы горения мазута и образования факела пламени при сжигании мазута в горелках промышленных печей. К.З.

12942. **Установка для гидрообессеривания в Стэнлоу.** (Stanlow hydrodesulphurization unit brought on stream.—), Petroleum, 1955, 18, № 7, 262—263 (англ.)

12943. **Работа установки «Барисол» по депарафинизации тяжелых парафиновых масел.** **Б е г а** (Prace instalecji «Barisol» dla odparafinowania ciężkich olejów parafinowych. B i e g a P i o t r), Nafta (Polska), 1956, 12, № 1, 17—19 (польск.)

Изложена сущность внедряемого в нефтяной пром-сти Польши метода «Барисол» по депарафинизации тяжелых парафиновых масел, заключающегося в растворении масла в дихлорэтане, с добавкой к нему 18—22% бензола, охлаждении р-ра до —25°, отделения парафина (церезина) и регенерации р-рителя. Описан опыт работы з-да по этому методу и приведены показатели. К. З.

12944. **Производство газа из нефтяного сырья.**—(The manufacture of gas from oil.—), Industr. Heat. Engr., 1954, 16, № 100, 57—59 (англ.)

Описан процесс (Segaz) каталитич. газификации нефтяного сырья. А. Гейдерих

12945. **Получение заменителей природного газа термическим крекингом пропана, бутана и газового бензина.** **Л и н д е н, Б р у к с, М и л л е р** (Production of natural gas substitutes by thermal cracking of natural gas liquids. L i n d e n H e n r y R., B r o o k s C h a r l e s E., M i l l e r L o r e n N), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 12, 2475—2478 (англ.)

Исследование влияния основных условий процесса высокотемпературного парофазного крекинга пропана, бутана и газового бензина на выход и состав газообразных продуктов показывает, что при давлении газификации 3 *ат* газ желаемого состава может быть получен без заметного коксообразования при т-ре ~815° и продолжительности р-ции 4—5 сек. или при ~760° и продолжительности 9—14 сек. При постоянном давлении газификации независимо от природы сырья, т-ры и продолжительности р-ции имеется соответствие между составом газообразных продуктов и их теплотворностью, способной служить критерием при оценке жесткости условий крекинга. Увеличение давления газификации благоприятно влияет на состав получаемого газа, способствуя образованию CH_4 и C_2H_6 и снижая выход H_2 и олефинов. Одновременно усиливается образование высокомолекулярных жидких продуктов и кокса и снижается общий выход газа. Е. Соколова

12946. О механизме реакции разложения метана. Петерс, Рудольф, Феттер (Über den Reaktionsverlauf der Methanspaltung. Peters Kurt, Rudolf Max, Voetter Heinz), Brennst.-Chem., 1955, 36, № 17/18, 257—266 (нем.)

В развитие ранее проведенных работ (Brennst.-Chem., 1952, 33, 296; Gas-Wasser-Wärme, 1952, 6, 189) исследовалась конверсия CH_4 в CO и H_2 р-цией с CO_2, воздухом, H_2O, CO_2 + воздух и H_2O + воздух на Ni-катализаторе состава: Ni 3 *г*, Al_2O_3 2,5 *г* и шамот 100 *г*, при т-ре >700°. Показано, что скорость р-ции CH_4 с воздухом наиболее высокая (время пребывания, достаточное для завершения р-ции 0,004 сек.), р-ция с H_2O идет в 10 раз медленнее (время пребывания 0,05—0,08 сек.). Делается вывод, что каталитич. конверсия CH_4 с воздухом в CO и H_2 не идет через стадию образования промежуточных продуктов, а вероятнее всего протекает с образованием радикалов, первичным актом этого механизма является дегидрирование CH_4 до CH_3 — Показано также, что различные скорости р-ций CH_4 с O_2 и с CO_2 или H_2O делают невозможным термич. выравнивание экзотермич. и эндотермич. р-ций путем их одновременного проведения, и перегрев катализатора при р-ции CH_4 с O_2 путем добавки H_2O может быть только подавлен, но не предотвращен. В. Кельцев

12947. Ацетилен. Расширение производства на основе нефтяного сырья. Ситтиг (Acetylene. A challenge to the petrochemical industry. Sittig Marshall), Petrol. Process, 1955, 10, № 7, 1011—1023 (англ.)

Рассмотрение вопросов получения и использования C_2H_2 для различных хим. произ-в в США в настоящее время и перспективы на дальнейшее. Л. Андреев

12948. Химическая переработка природных газов. Хестер, Мак-Доналд (Natural gas hydrocarbons for petrochemicals. Hester Albert S., McDonald James F.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 2, 168—177 (англ.)

Описание з-да нефтехимич. компании в Тусколе (США) с принципиальной схемой выделения этана, пропана, *изо*- и *н*-бутанов, пентанов и более высокомолекулярных углеводородов. Л. Андреев

12949. Газ подводных месторождений как источник энергии и сырье для химических заводов. Рисен (Gas gathered from offshore locations will power and feed large chemical plants. Resen F. Lawrence), Oil and Gas J., 1954, 53, № 29, 100—102, 104, 107 (англ.)

Описана система сбора газа и его компрессии на подводных месторождениях. Дана схема газолиновой установки в Новом Орлеане (США) с суточной переработкой по маслоабсорбционному методу 1,4 млн. $м^3$ газа при 35—70 *ат* и 1,85 млн. $м^3$ газа при 35—42 *ат*; извлечение C_3H_8 составляет 40%, C_4H_{10}—90%, C_5H_{12}—98%. Остаточный газ используется частично на соседних нефтехимич. з-дах, частично передается по магистральному газопроводу. Н. Кельцев

12950. Перевод оборудования на отопление природным газом. Смит (They converted to natural gas. Smith Arthur Q.), Baking Ind., 1954, 102, № 1283, 45—47 (англ.)

12951. Изменение структуры и свойств газовой сажи при тепловой обработке. Шеффер, Смит, Полли (Structure and properties of carbon black changes induced by heat treatment. Schaeffer W. D., Smith W. R., Polley M. H.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 8, 1721—1725 (англ.)

12952. Дополнительные источники получения топлив и масел. Кемп, Атуэлл (Petroleum supplements. Kemp L. C., Jr, Atwell H. W.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 7, 1436—1440 (англ.)

Обзор. Библ. 17 назв.

12953. Процессы получения искусственного жидкого топлива. Сторч (Synthetic liquid fuel processes. Storch Henry H.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 7, 1444—1447 (англ.)

Обзор. Библ. 18 назв. Э.Т.

12954. Синтетические жидкие топлива из угля и горючего сланца. Голл (Synthetic liquid fuels from coal and shale. Gall D.), Rev. Petrol. Technol., 1952—1954, (1955), 14, 179—193 (англ.)

В обзоре за 1952—54 гг. дана характеристика 3 процессов переработки угля — синтеза по Фишеру — Тропшу, гидрогенизации и карбонизации. Рассмотрены работы по технологич. развитию синтеза Фишера — Тропша, включающие основные способы применения катализаторов, исследования катализаторов, кинетике и механизму р-ций, изучению продуктов. Приведены работы по развитию техники гидрирования углей и исследованию продуктов. Рассмотрены новые данные по составу смол, получаемых в процессе карбонизации, и схема анализов. Приведены сведения по промышленной эксплуатации, технологии переработки горючих сланцев и анализу получаемых продуктов. Рассмотрены работы по составу и способам переработки битуминозных песков. Библ. 134 назв. З. Векслер

12955. Состав продуктов синтеза из CO и H_2 над кизельгуровыми катализаторами. Башкиров А. Н., Локтев С. М., Хотимская М. И., Химия и технология топлива, 1956, № 5, 18—22

Излагаются результаты исследования состава газообразных и жидких продуктов синтеза из CO и H_2, полученных на катализаторе кизельгур +5% K_2CO_3 при давл. 30 *ат*, объемной скорости 100 $час^{-1}$, т-рах 350, 400 и 450°. Показано, что жидкие продукты синтеза из CO и H_2 состоят из углеводородов (У) с небольшой примесью кислородсодержащих соединений. Бензиновые фракции синтеза содержат небольшие кол-ва последних (5,68—8,05%) в основном спиртов и карбонильных соединений. После удаления кислородсодержащих соединений бензиновые фракции содержат ~60% олефиновых, 6—7% ароматич. и 33—36% парафиновых У; октановые числа их по моторному методу 76—81. В гидрированной бензиновой фракции обнаружены методом комбинационного рассеяния наряду с нормальными парафиновыми У изопарафиновые и нафтеновые У. Газообразные продукты (газоль) синтеза содержат 60% непредельных У, на 45—55% газоль состоит из углеводородов C_3. Г. Марголина

12956. Синтез Фишера — Тропша. Утида (Fischer-Tropsch 合成. 内田熈),化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 11, 998—1001 (япон.)

12957. Синтез углеводородов под нормальным давлением с применением железного катализатора. Митopaй (Synteza węglowodorów pod ciśnieniem normalnym przy użyciu katalizatora żelazowego. Mitoraj K.), Przem. Chem., 1955, 11, № 8, 439—442 (польск.; рез. русс., англ.)

Подготовка поверхности Fe-Cu-MgO-катализатора для синтеза углеводородов методом Фишера — Тропша производилась путем термич. активации с применением различных газов; активация осуществлялась при 220°, синтез — при 220° и 1 *ата*. Целью исследования было изыскание Fe-катализаторов, работающих в таких же условиях как Co-Th-катализаторы. Для синтеза применялся обессеренный водяной газ, содержащий ~ 80% CO + H_2 (отношение CO : H_2 = =1 : 1,2), а также CO_2 (~7,6%), N_2 и CH_4. Для активации были взяты газы или смеси газов: H_2, N_2, H_2 + N_2, а также CO + H_2. В случае активации при 220° кратчайший период индукции наблюдается при применении смеси CO + H_2, причем уже после 2 дней конверсия CO достигает 91%. Использование смеси CO + H_2 при 250° сокращает время индукции, но немного умень-

шает активность катализатора (К). Продолжительность работы К, активированного смесью $CO + H_2$, была ниже, чем в случае активации смесью $H_2 + N_2$. Активированный при 220° К дает более высокие выходы парафина и тяжелого когазина (т. кип. 200—350°), чем активированный при 250°. К, активированный при 220° смесью $H_2 + CO$ или $H_2 + N_2$, активен в углеводородном синтезе при давл. 1 *ата* и т-ре 220—224°. Максим. выход продуктов на этом К равен 115 *г* на 1 *нм*³ синтез-газа, а средний (за 1000 час. работы) 90 *г* на 1 *нм*³, причем образуются небольшие кол-ва CH_4. Максим. конверсия CO 95%. S. Sommer

12958. Об улучшении качества автомобильного бензина. Брусянцев Н., Облеухова О., Автомоб. транспорт, 1955, № 12, 14—15

Анализ бензина, используемого автохозяйствами различных областей, показал, что в 1953 г., неэтилированный бензин имел октановые числа (ОЧ) в пределах 55—59,6, а этилированный 56—65. Для обеспечения автопарка бензином с ОЧ 66, на которое запроектированы новые марки автомашин, необходимо применять способы каталитич. крекинга, реформинга и др., при добавлении этиловой жидкости в кол-ве не более 1 *мл/кг* бензина, а также добавлять эффективный ингибитор, предотвращающий осмоляемость при хранении и работе в двигателе. Н. Кельцев

12959. Применение тяжелых топлив для мощных дизельных двигателей. Бюргар (L'emploi des fuels lourds dans les moteurs diesel de grande puissance. Burgart P.), Techn. mod., 1954, 46, № 12, 471—475 (франц.)

12960. Повышение мощности дизеля при работе на обычных топливах с добавкой спирта. Хавеман, Рао, Натараджан, Нарасимхан (En combinaison avec les fuels l'alcool augmente la puissance des diesel. Havemann H.-A., Rao M. R. K., Natarajan A., Narasimhan T.-L.), Alcool et dérivés, 1955, № 51, 17—25 (франц.)

12961. Влияние современных методов очистки на качество топлив для судовых двигателей. Мартин (Influence des techniques modernes de raffinage sur la qualité des fuels de la marine. Martin C. W. G.), Bull. techn. Bur., «Veritas», 1955, **37**, № 8, 157—162 (франц.)

12962. Самовоспламенение топлив и углеводородов. Джонсон, Креллин, Кархарт (Spontaneous ignition properties of fuels and hydrocarbons. Johnson Enoch J., Grellin W., Carhart Homer W.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 8, 1749—1753 (англ.)

12963. Минимальная температура самовоспламенения топливно-воздушных смесей. Забетакис, Фурно, Джонс (Minimum spontaneous ignition temperatures of combustibles in air. Zabetakis M. G., Furno A. L., Jones G. W.,) Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 10, 2173—2178 (англ.)

С помощью нового прибора исследуется т-ра самовоспламенения паров горючего с воздухом: прибор представляет собой тигельную электрич. печь мощностью 1200 *в*, высота тигля 12,7 *см*, диам. 12,7 *см*. В тигель помещается конич. колба на 200 *мл* из боросиликатного стекла. Тремя термопарами замеряются т-ры верхней, средней и нижней частей колбы, которые записываются автоматически. При достижении в колбе заданной т-ры образец горючей жидкости в кол-ве 0,25—1,0 *мл* вводится в колбу с помощью иглы медицинского шприца из нержавеющей стали; горючие газы предварительно сжижаются. Испытание проводится при затемнении, причем вспышка фиксируется электрич. счетчиком времени. Установлено, что миним. т-ра вспышки связана с критич. объемом горючего, при отклонении объема от критич. т-ра вспышки повышается. Опыты с различными объемами горючего повторяются до установления критич. объема. Результаты испытания наносятся на кривую зависимости т-ры воспламенения и времени задержки воспламенения от объема испытуемой жидкости, с приближением к критич. объему задержка воспламенения значительно возрастает при малом изменении т-ры воспламенения. Приводятся кривые для *н*-гептана и *н*-декана. По описанному методу определена т-ра воспламенения в воздухе при нормальном давлении, а также в атмосфере кислорода для многочисленных соединений. Результаты испытаний рассматриваются в зависимости от хим. структуры углеводородов. А. Чочиа

12964. Присадки к топливам и смазочным материалам. — (Additivi per carburanti e lubrificanti. —) Riv. ital. petrol., 1955, **23**, № 267, 43—48 (итал.)

12965. Присадки к нефтяным топливам. Присадки к бензину. Ямамото (燃料油の添加剤について. ガソリンの添加剤. 山本晴次), 有機合成化學協會誌. Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, **13**, № 4, 160—170 (япон.)

Обзор. 31 назв. И. Р.

12966. Присадки к жидкому топливу. Сили (Fuel oil additives. Seely Nigel), Scient. Lubricat., 1955, **7**, № 10, 19—20 (англ.)

Рекомендуется одновременно с добавлением детергентов к смазочному маслу добавлять присадки к жидкому топливу для увеличения полноты сгорания и, следовательно, для снижения кол-ва углеродистых отложений в двигателе, а также для нейтр-ции вредного действия H_2SO_4, образующейся за счет содержащейся в топливе S. Г. Марголина

12967. Антиокислители для нефтяных топлив. Хиракава (燃料油の酸化防止剤 .平川芳彦), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, **13**, № 11, 509—511 (япон.)

Обзор. Библ. 13 назв. И. Р.

12968. Вопросы использования топочных мазутов в энергетике СССР. Коробцов И. М., Науч. тр. Одесск. ин-та инж. мор. флота. Юбилейный вып., М., 1955, 93—110

12969. Исследование образования нагара в камере сгорания с применением радиоактивного тетраэтилсвинца. Лендерл, Стерджис (Tetraethyl radiolead studies of combustion chamber deposit formation. Landerl H. P., Sturgis B. M.), Industr. and Engng. Chem., 1953, **45**, № 8, 1744—1748 (англ.)

12970. Исследование нагарообразования в двигателе. Хьюз, Мейджор (The diagnosis of engine deposit problems. Hughes J., Major C. R.), J. Inst. Petrol., 1953, **39**, № 356, 513—518 (англ.)

12971. Влияние некоторых химических и физических факторов на образование отложений из остаточных топлив. Зульцер (The influence of some chemical and physical factors on the formation of deposits from residual fuels. Sulzer P. T.), Trans. ASME, 1955, **77**, № 7, 995—1001 (англ.)

Для выяснения причин образования зольных отложений при сжигании остаточных топлив в газовых турбинах проводились испытания ряда остаточных топлив на опытной установке. Полученная зависимость между весом образующихся отложений и основными показателями работы турбины: т-рой газа, рабочим давлением, коэфф. избытка воздуха, зольностью топлива и длительностью испытания, выражена графически и в виде аналитич. ур-ния. Показано, что при горении топлива с высоким содержаним V в золе образуется значительное кол-во отложений. Топлива, содержащие в золе щел. металлы, образуют при горении в присутствии SO_2 и SO_3 сульфаты; топлива с высоким содержа-

нием Si в золе почти не образуют отложений. Основными компонентами отложений являются V_2O_5, $Na_2O + K_2O$, SO_3, Fe_2O_3 и SiO_2. Г. Марголина

12972. Современные достижения в области смазочных материалов. Фукая (潤滑に關する最近の研究。深谷敏夫), 日本機械學會誌, Нихон кикай гаккайси, J. Japan Soc. Mech., Engrs., 1955,58, № 432, 2—6 (япон.)

Обзор. Библ. 92 назв. И. Р.

12973. Новые тенденции в области смазочных масел. Бидуэлл, Вильямс (The new look in lubricating oils. Bidwell J. B., Williams R. K.), SAE Trans., 1955, 63, 349—361 (англ.)

Для обеспечения нормальной работы автомобильных двигателей с повышенной степенью сжатия разработаны и применены новые смазочные масла (НСМ), характеризующиеся незначительной склонностью к образованию отложений в камере сгорания и индексом вязкости >100; НСМ приготовляются смешением узкой, сравнительно низкокипящей, фракции масляного дистиллата с вязкостной присадкой. Проведено исследование (в стендовых и эксплуатационных условиях) влияния НСМ на экономию топлива, износ деталей двигателя и образование нагароотложений. Показано, что при запуске автомобильных двигателей НСМ обеспечивают экономию топлива до 6% по сравнению с обычными маслами, в условиях городской езды экономия топлива снижается до 2%, а при загородной езде различия в расходе топлива, связанного с качеством применяемых масел, не наблюдается. Противоизносные свойства НСМ сравнительно невысоки, но они могут быть значительно улучшены добавлением присадки дитиофосфата цинка (0,12% Zn на масло). По способности давать меньшее кол-во отложений в камере сгорания НСМ значительно превосходят автомобильные масла других сортов. В отношении отложений на всасывающих клапанах наблюдается обратная закономерность. Причина образования большого кол-ва отложений на всасывающих клапанах при работе двигателей на НСМ не установлена. А. Виппер

12974. Масла из восточных сернистых нефтей. Жердева Л. Г., Карасева А. А., Вознесенская Е. В., Химия и технология топлива, 1956, № 1, 50—57

Детально исследованы туймазинская, ставропольская, бавлинская и ромашкинская нефти девонских отложений как сырье для получения масел, причем по выходу и качеству масел лучшей оказалась туймазинская нефть. Основной составной частью (50—60% и выше) масляных фракций сернистых нефтей является сложная смесь ароматич. углеводородов и S-соединений разного строения и свойств. В результате деасфальтизации пропаном (не менее 95% чистоты), очистки фенолом и депарафинизации метилэтилкетоном в смеси с бензолом и толуолом из сернистых нефтей удается получить новый сорт масел, отличающийся значительным содержанием ароматич. углеводородов — 50% (тогда как для бакинских масел — 30%), причем фракции ароматики содержат 1—4,5% S. Имеющиеся в маслах нафтеновые и ароматич. углеводороды (в основном малоциклич.) экранированы длинными парафиновыми цепями, содержание последних в средней молекуле масла составляет ~70% и выше. Приведена подробная хим. и технич. характеристика масел и сделан вывод, что по физ.-хим. показателям базовые моторные масла из сернистых нефтей отвечают требованиям современных ГОСТ. Л. Андреев

12975. Маловязкие часовые масла. Фукс Г. И., Гальцова Н. Е., Усс И. И., Часовые механизмы. Сб. 1, М., Машгиз, 1955, 165—185

Получение маловязких масел для часовых механизмов из масел средней вязкости возможно тремя способами: разбавлением маловязким синтетич. компонентом, удалением вязких компонентов жира путем вымораживания или их адсорбционного отделения (снижение вязкости костяного масла достигается при этом не более чем на 16%), хим. воздействием на масла путем переэтерификации глицеридов жирных к-т. Библ. 28 назв. Л. Андреев

12976. Смазка подшипников. Хирано (軸受の潤滑.平野富士夫), 日本機械學會誌, Нихон кикай гаккайси, J. Japan Soc. Mech. Engrs, 1955, 58, № 432, 13 (япон.)

Обзор. Библ. 124 назв. И. Р.

12977. Смазка зубчатых передач. Яматика (歯車の潤滑法。山近純一郎), 日本機械學會誌, Нихон кикай гаккайси, J. Japan. Soc. Mech. Engrs., 1955, 58, № 432, 14—19 (япон.)

12978. Структура и смазочное действие отработанных моторных масел. Венцель С. В., Коллоид. ж., 1953, 15, № 5, 331—333

12979. Основные принципы оценки моторных смазочных масел. Кендалл, Ричардс [Basic principles of the evaluation of engine lubricating oils. Kendall Norman, Richards L. J.], J. Inst. Petrol., 1953, 39, № 356, 502—504 (англ.)

12980. К вопросу определения качества моторных смазочных масел. (Симпозиум по моторным испытаниям смазочных масел). — [Some aspects involved in the evaluation of engine lubricating oils. (Symposium on engine testing of lubricating oils).—]. J. Inst. Petrol., 1953, 39, № 356, 501—502 (англ.)

См. рефераты: 12970, 12980—12982.

12981. Некоторые стандартные методы испытаний моторных смазочных масел. Аткинсон, Голотан (Some standard test methods used in the evaluation of engine lubricating oils. Atkinson J., Golthan D.), J. Inst. Petrol., 1953, 39, № 356, 504—507 (англ.)

12982. Применимость анализа для оценки моторных смазочных масел. Флеминг, Хьюз [The usefulness of oil analysis in the evaluation of engine lubricating oils. Fleming K., Hughes J.), J. Inst. Petrol., 1953, 39, № 356, 518—524 (англ.)

12983. Влияние состава смазочных масел на их вязкость при низкой температуре. Климов К. И., Кичкин Г. И., Новости нефт. техн., Нефтепереработка, 1955, № 6, 19—26

Исследовалась температурная зависимость вязкости для остаточных масел МК-22 бакинского и МС-20 грозненского и эмбенского, а также отдельных групп углеводородов, выделенных из этих масел адсорбционным методом на силикагеле. Установлено, что в очищ. остаточных маслах «носителями» аномалии вязкости являются нафтены (Н), обладающие большей аномалией вязкости, чем масла, из которых они выделены. Н, выделенные из эмбенского МС-20, имеют аномалию вязкости в более широком интервале т-р и характеризуются менее крутой вязкостно-температурной кривой, чем Н, выделенные из бакинского МК-22. Аномалия вязкости Н проявляется в ограниченной области т-р: от +10°—минус 10° до минус 40°; ниже —40° они опять ведут себя как ньютоновские жидкости. Среди ароматич. углеводородов (АУ), содержащихся в исследованных остаточных маслах, аномалией вязкости обладают только моноциклич. При одном и том же числе ароматич. циклов в молекуле АУ, выделенные из эмбенского МС-20 имеют более высокий уровень вязкости и более крутую вязкостно-температурную кривую, чем АУ, выделенные из бакинского МК-22. Б. Энглин

12984. Исследование масел, работающих в тяжелых условиях, с помощью электронного микроскопа. Баруэлл, Грунберг, Скотт (An investi-

gation of heavy duty lubricating oils by electron mikroscopy. Barwell F. T., Grunberg L., Scott D.), Proc. Automob. Div. Instn. Mech. Engrs., 1954—1955, № 5, 153—164 (англ.)

Приведены результаты исследований с помощью электронного микроскопа (5000-кратное увеличение) свежих и отработанных масел, содержащих моющие присадки, а также отдельных образцов масел без присадок и с противоизносными присадками, отобранных с двигателей автобусов и дизелей тепловозов. Установлено, что смеси свежих масел с моющими присадками представляют собой истинные р-ры, а не колл. системы, как считалось раньше; высказано предположение, что это объясняется применением более совершенной методики подготовки образцов, либо смешением присадок с такого характера маслами, которые обеспечивают лучшее растворение присадок. Поэтому выражено сомнение в целесообразности применения электронной микроскопии для идентификации свежих масел с моющими присадками и определения эффективности их действия. В отработанных маслах, независимо от того содержались в них моющие присадки или нет, было обнаружено два типа частиц, загрязняющих масла: с диам. ~0,05 μ и с диам. ~0,5 μ (и больше). Общее кол-во частиц размером менее 0,1 μ, обычно группирующихся в агрегаты в виде цепочек, составляло 46,5% от суммарного кол-ва частиц, обнаруженных в маслах. В образце, содержащем противоизносную присадку, наличие агрегатов наблюдалось особенно четко. Подвергнута сомнению точка зрения, согласно которой диспергирующая способность считается основной функцией моющих присадок. Предложено объяснение действия моющих присадок, учитывающее, наряду с их диспергирующей способностью, влияние указанных присадок на процесс старения масла и адсорбцию продуктов окисления на деталях двигателя. В дискуссии по докладу предложено при исследовании масел с помощью электронного микроскопа учитывать природу продуктов, загрязняющих масла, и содержание моющих присадок в маслах (т. к. присадки удаляются из масла при работе двигателя). А. Виппер

12985. **Особые требования к коррозионным испытаниям смазочных масел. Буковецкий** (Die besonderen Anforderungen an die Korrosionsprüfung von Schmierölen. Bukowiecki A.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1953, **19**, № 1, 22—31 (нем.)

12986. **Самопроизвольное воспламенение смазочных масел. Франк, Блэкхем, Суортс** (Spontaneous ignition of lubricating oils. Frank Charles E., Blackham Angus U., Swarts Donald E.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 8, 1753—1759 (англ.)

12987. **Исследование маслянистости парафиновых и нафтеновых смазочных масел в атмосфере SO_2. Воловик** (Étude de l'onctuosité des lubrifiants paraffiniques et naphténiques en milieu SO_2. Volovick Grégoire), C. r. Acad. sci., 1953, **237**, № 7, 459—461 (франц.)

12988. **Синтетические смазочные материалы. Ногути** (合成潤滑劑. 野口靜夫), 日本機械學會誌, Нихон кикай гаккайси, J. Japan. Soc. Mech. Engrs., 1955, **58**, № 432, 27—30 (япон.)

12989. **Смазка турбодвигателей синтетическими маслами. Крамптон, Глисон, Лифсон, Пеннекамп** (Synthetic oils simplify turbo-engine lubrication. Grampton A. B., Gleason W. W., Lifson W. E., Pennekamp E. F. H.), Soc. Automot. Engrs. J., 1953, **61**, № 8, 27—29 (англ.)

12990. **Синтетические смазочные материалы для турбореактивных двигателей.** — (Synthetic lubricants for turbojet engines.—), World Petrol., 1955, **26**, № 2, 48—50 (англ.)

12991. **Поведение масел, загущенных полиизобутиленом, в агрегатах трансмиссии. Климов К. И., Фомина А. М.,** Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1955, № 6, 17—18

Проводилась опытная эксплуатация на автомобилях ЗИС-151 и ГАЗ-63 трансмиссионного масла, полученного загущением смеси, состоящей из 53%-летнего нигрола с 47% арктич. дизтоплива, полиизобутиленом (I) с мол. вес. (МВ) 24 000 в кол-ве 3%. Автомобили прошли по 12 000 *км* при т-ре воздуха от +2 до −32%, со сменой масла через 6000 *км*. Показано, что I данного МВ подвергается деструкции и вязкость масла при 100° после 6000 *км* пробега понижалась во всех агрегатах с 15,6 *сст* до 5,40—7,89 *сст*, при исходной вязкости незагущенного масла 4,13 *сст*. МВ отдельных проб I, выделенного из образцов отработанных масел, составлял 4000—7000. Б. Энглин

12992. **Антиокислители для смазочных масел. Тоёгути** (潤滑油酸化防止劑について. 豊口滿), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, **13**, № 11, 512—516, 508 (япон.)

Обзор. Библ. 40 назв.

12993. **Присадки к смазочным маслам и смазкам. Тоёгути, Мори** (潤滑油およびグリースの添加劑. 豊口滿, 森井治彥), 日本機械學會誌, Нихон кикай гаккайси, J. Japan. Soc. Mech. Erngrs, 1955, 58, № 432, 20—26 (япон.)

Обзор. Библ. 14 назв.

12994. **Синтез ингибиторов и присадок для масел. Мосурский** (Synteza inhibitorów i dodatków olejowich. Mosurski Henryk), Nafta Biul. Inst. neftowego, 1953, **9**, № 9, 9—10 (польск).

12995. **Охлаждающие масла. I. Противозадирные свойства нефтяных сульфокислот и их натриевых солей. II. Влияние концентрации нефтяных сульфокислот и их натриевых солей. Огасавара** (切削油に關する研究. 第1報. 石油スルホン酸及びソーダ鹽の極壓性について. 第2報. 石油スルホン酸及びソーダ鹽の濃度による極壓性の變化. 小笠原貞夫), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 4, 305—306 (япон.)

12996. **Длительно действующие растворимые в воде эмульсии, применяемые при механической обработке. Превел** (Maintenance of water-soluble machining coolants during use. Prevel J. A.), Lubricat. Engng., 1955, **11**, № 3, 178—179 (англ.)

Употребление при механич. обработке растворимых в воде эмульсий сильно расширилось за последние годы. Выбор эмульсии зависит от многих переменных: употребляемой воды, чистоты оборудования, способа приготовления эмульсии, ее растворимости, токсичности, стабильности, условий работы и т. д. Большое значение имеет pH эмульсии, большая часть которых характеризуется pH 8,0—9,0. Снижение pH ниже 7,0 вызывает расслаивание (кислая среда). Л. Андреев

12997. **Смазка герметически закрытых компрессоров холодильников. Бора** (Hermetically sealed refrigeration compressor lubrication. Borah K.), Lubricat. Engng, 1955, **11**, № 5, 319—324 (англ.)

Обсуждаются требования к смазочному маслу, применяемому в герметич. закрытых компрессорах холодильных установок, в которых охлаждающим агентом являются хорошо растворимые в минер. масле «фреоны». Для этой цели используются масла парафинового основания после селективной депарафинизации; т-ра застывания должна быть −12°, индекс вязкости ⩾90, диэлектрич. прочность ⩾25*квт*. В масле не допускается присутствие влаги, оно должно быть практически не вспенивающимся и стабильным. Г. Марголина

12998. **О структуре консистентной смазки.** **Камбэ** (潤滑グリースの構造. 神戸博太郎), 油化學, Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists Soc., 1956, 5, № 4, 5—14 (япон.)

Обзор. Библ. 54 назв. И. Р.

12999. **Тиксотропия консистентных смазок.** **Хоттен, Фаррингтон** (Thixotropy of lubricating greases. A report from commitee D-2. Hotton B. W., Farrington B. B.), Amer. Soc. Test. Mater. Bull., 1953, № 189, 53—56 (англ.)

13000. **Автоматический отбор проб углеводородов.** **Гибсон** (Automatic sampling of hydrocarbons. Gibson W. E.), Oil and Gas J., 1954, 52, № 39, 68—69 (англ.)

13001. **Номограмма для определения вязкости нефти Надьлендьелского месторождения.** **Вамош** (Nomorgamm Nagylengyeli eredetű fűtűolajok viszkozitásának megállapitására. Vámos Endre), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 11, 350—351 (венг.)

Дана номограмма для определения вязкости нефти в интервале т-р 40—170°. К. З.

13002. **Фурфурольное число как мера оценки электроизоляционных масел.** **Вёрнер** (Die Furfurolzahl als Bewertungsmaβ für Isolieröle. Wörner Theodor), Elektrotechn. Z., 1953, **74A**, № 17, 513—514 (нем.)

13003. **Испытания эксплуатационных качеств моторных масел.** **Катаяма** (自動車エンジン油の性能試験. 片山寛), 日本機械學會誌, Нихон кикай гаккайси, J. Japan. Soc. Mech. Engrs., 1955, 58, № 432, 37—44 (япон.)

13004. **Исследование образцов битума из старых дорожных покрытий.** **Мариани** (Ricerche su campioni di conglomerati bituminosi prelevati de vecchi manti stradali. Mariani Eugenio), Giorn. genio civile, 1954, 92, № 5, 333—339 (итал.)

13005. **Определение нерастворимых веществ в выветрившихся битумных покрытиях.** **Хан, Ларинк** (The determination of insoluble constituents in weathered bituminous surfacings. Hahn H. H., Larink A. M. U.), Chemistry and Industry, 1955, № 25, 703—704 (англ.)

13006 К. **Химия углеводородов нефти. Т. 1.** Ред. **Брукс** (Chemistry of petroleum hydrocarbons. V. 1. Brooks Benjamin Talbott (ed.), Reinhold, 1954, 664 p., 18 doll.) (англ.)

13007 К. **Пропан-бутан. Свойства и области применения сжиженных газов.** **Ольденбург** (Propan-butan. Eigenschaften u. Anwendungsgebiete d. Flüssiggase. Oldenburg Geert. Berlin — Göttingen — Heidelberg, Springer, 1955, 101 S., ill., 6.—DM) (нем.)

13008 К. **Естественные и искусственные газы. (Учеб. пособие для коммун.-строит. техникумов).** **Рябцев Н. И.**, М., М-во коммун. х-ва РСФСР, 1956, 328 стр., илл., 8 р. 55 к.

13009 К. **Вопросы безопасности при хранении и обращении с нефтяными продуктами.** **Рошфор** (La sécurite dans le stockage et la manutention des produits pétroliers. Rochefort Beauvoir de. Paris, Eyrolles, 1954, 288 p., ill., 2 100 fr.) (франц.)

13010 К. **Процессы сгорания в двигателях.** Ред. **Льюис, Пис, Тейлор** (Combustion processes. Eds. Lewis B., Pease R. N., Taylor H. S. Princeton, N. J., Univ., Press., 1956, 662 pp., ill., 12.50 doll.) (англ.)

13011 К. **Производство и применение консистентных смазок.** **Бонер** (Manufacture and application of lubricating greases. Boner Charles John, New York, Reinhold; London, Chapman & Hall, 1954, 977 p., ill., 7L, 8 sh.) (англ.)

13012 Д. **О термическом и каталитическом крекинге углеводородных смесей.** **Вютрих** (Über die thermische und katalytische Crackung von Kohlenwasserstoffgemischen. Wüthrich Hans. Diss. techn., Wiss. ETH, Zürich., 1954, VI+III+100 S., ill.), Schweiz. Buch., 1955, **B55**, № 1, 50 (нем.)

13013 Д. **Гидрогенизация тяжелых остатков восточной нефти.** **Вишнёвский Н. Е.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1956 г.

13014 Д. **Об окислении минеральных масел. Изучение процесса старения трансформаторных масел и методов их улучшения.** **Цартль** (Über die Oxydation von Mineralölen. Ein Beitrag zur Kenntnis der Alterungseigenschaften von Transformatorenölen und deren Verbesserung. Zartl Josef. Diss., Techn. Hochsch Wien, 1955, 85 Bl., Phot., Maschinschr), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 12, 17 (нем.)

13015 Д. **Исследования в области синтетических смазочных масел.** **Кауфхольд** (Untersuchungen an synthetischen Schmierölen. Kaufhold Robert. Diss., Math.-naturwiss. F., Halle, 1953, **121** Bl., Abb.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 1, 68 (нем.)

13016 Д. **Исследования синтетических смазочных масел с помощью селективной адсорбции.** **Херольд** (Untersuchungen an synthetischen Schmierölen mit Hilfe der selektiven Adsorption. Herold Hans. Diss., Math.-naturwiss. F., Halle, 1953, 110 Bl), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 1, 67 (нем.)

13017 П. **Способ разрушения нефтяных эмульсий.** **Де-Гроте** (Process for breaking petroleum emulsions. De Groote Melvin) [Petrolite Corp.]. Пат. США 2695886, 30.11.54

Деэмульгатор для разрушения нефтяных эмульсий типа вода в масле, состоит из гидрофильных синтетич. продуктов с ф-лой: $(HOOC)_{n''} — R — C(O) — (C_3H_6O)_n — — O — R' — S — R'' — O — (C_3H_6O)_{n''} — C(O) — R — (COOH)_{n''}$, где n'' — целое число $\leqslant 2$, $— O — R' — S — R'' — O —$ есть 2-валентный радикал, полученный путем удаления атомов H из фенольных групп ацил-фенолмоносульфида, имеющего ф-лу (I), в которой R^1 и R^2 — алкильные группы, содержащие от 1 до 20 атомов C; R^3 и R^4 — члены группы, состоящей из алкила, арила, алкоксиалкила, ароксиалкила, аралкила, алкарилового и циклоалкилового радикалов; n и n' являются целыми числами, сумма которых составляет 15—80; R — связанный с углеродом радикал многоосновной к-ты, выбранной из группы ациклич. и изоциклич. многоосновных к-т $HOOC — R — (COOH)_{n''}$, в которой n'' имеет предыдущее значение. Начальный моносульфид и исходное двугидроксильное соединение до этерификации должны быть нерастворимы в воде. А. Чочиа

13018 П. **Гидроочистка и каталитический крекинг** (Hydrofining and catalytic cracking) [Anglo-Iranian Oil. Co. Ltd]. Австрал. пат. 161413, 10.03.55

Процесс состоит из гидроочистки углеводородов, типа парафиновых дистиллатов, в присутствии катализатора, состоящего из окислов Co и Mo, нанесенных на Al_2O_3, после чего продукт подвергают крекингу в присутствии катализатора из группы синтетич. Al—Si, Mg—Si, а также природных катализаторов крекинга. З. Векслер

13019 П. **Стабилизация бензина каталитического крекинга.** **Дженнингс, Стрикленд** (Stabilization of catalytically cracked gasoline. Jennings Louis A., Strickland Barney R.) [Esso

Research and Engineering Co.]. Пат. США 2721831, 25.10.55

Процесс произ-ва стабильного крекинг-бензина включает: каталитич. крекинг газойля, кипящего при т-ре >205° и содержащего >0,8% S; фракционирование продуктов крекинга и выделение дистиллатной фракции (ДФ) с пределами кипения бензина, практически не содержащей H_2S, но имеющей значительные кол-ва ароматич. меркаптанов, образовавшихся при крекинге наряду с олефинами и диолефинами; обработку ДФ реагентом, представляющим р-р $CuCl_2$, не содержащий свободного O_2; отделение отработанного реагента от ДФ и регенерацию его в отдельной зоне с применением 90—98% O_2, теоретически требуемого для полной регенерации, после чего реагент полностью или частично возвращается на обработку дистиллатной фракции. Н. Кельцев

13020 П. Изомеризация нормальных парафиновых углеводородов, особенно *н*-бутана. Кох, Гильферт (Verfahren zur Isomerisierung von *n*-Paraffinkohlenwasserstoffen, insbesondere von *n*-Butan. Koch Herbert, Gilfert Wilhelm) [Studien- und Verwertungs-Ges. m. b. H.]. Пат. ФРГ 906930, 18.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 31, 7312 (нем.)]

Изомеризацию нормальных парафиновых углеводородов, особенно *н*-бутана (I), производят пропусканием их в газовой фазе с HCl при повышенном давлении над $AlCl_3$ или $AlCl_3$-содержащим катализатором. Содержание HCl (предварительно очищ. от примесей, напр. CO) составляет ⩾50 вес. % по отношению к обрабатываемому углеводороду. Пример: осушенный, не содержащий олефинов I пропускают с 65% HCl (очищ. фракционированием под давлением) над $AlCl_3$ при 85°, 25 *ат* и времени контакта ~3 мин.: при 60%-ном превращении в изобутан (II) образуется 0,05% побочных продуктов. HCl может быть рекуперирован. После получения 5 *кг* II со 100 *г* $AlCl_3$, снижения активности катализатора не обнаружено. Н. Кельцев

13021 П. Процесс гидрирования углеводородных дистиллатов. Харпер, Лутер (Process for hydrogenating hydrocarbon oils. Harper James J., Luther Martin W.), [Sun Oil Co.]. Пат. США 2706167, 12.04.55

Дистиллаты (Д), кипящие в пределах кипения газойля и смазочных масел, в жидкой фазе подают в контактную зону с гидрирующим катализатором (К). В зоне поддерживают т-ру и давление, необходимые для р-ции между H_2 и Д без образования паровой фазы; жидкий Д выводят в расширенную часть отстойной зоны; в нижнюю часть контактной зоны подают H_2 в избытке против необходимого для р-ции со скоростью, препятствующей образованию осадка К с определенным размером частиц, в то время как частицы меньшего размера уносятся в нижнюю расширенную часть отстойной зоны; из верхней части отстойной зоны выводят непрореагировавший H_2 и обработанный Д, свободный от катализатора, а из нижней части смесь Д и К, отделяют Д от К и возвращают его в зону контактирования для дальнейшей обработки; истертые частицы К удаляют из системы. З. Векслер

13022 П. Гидроформинг (Hydroforming) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 718452, 17.11.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 4, 64 (англ.)]

При гидроформинге нафтеновой бензино-лигроиновой фракции без подачи H_2 извне нафтены дегидрируют контактированием в паровой фазе над слоем псевдоожиженного катализатора, содержащего Pt и Pd и летучий фторид, в котором кол-во F, выраженное как HF, колеблется от 0,1 до 1,0 вес. %. Процесс ведут при повышенной т-ре и давлении в течение времени, достаточного для конверсии углеводородов; активность катализатора поддерживают добавлением фторида в количестве соответствующем потерям от улетучивания. З. Векслер

13023 П. Метод дегидрирования высокомолекулярных углеводородов. Роттиг (Verfahren zu Dehydrierung von höhermolekularen Kohlenwasserstaffen. Rottig Walter) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 928168, 26,05.55

Предложен метод дегидрирования высокомолекулярных углеводородов с числом атомов C⩾16, с применением SiO_2-содержащих в-в, в основном силикатов Al и Mg с небольшой добавкой активаторов (Cr_2O_3, CuO), отличающийся тем, что носитель перед нанесением активирующих в-в подвергается термич. обработке (которая может быть выполнена ступенчато) в течение продолжительного времени при т-рах >500°, предпочтительно >1000°. Для снижения нежелательного ароматизирующего действия хрома к катализатору добавляется 5—10% щел. соединений, в основном гидроокисей щел.-зем. металлов. Н. Кельцев

13024 П. Получение безопасных топлив алкилированием. Браун, Стали, Хаттокс (Production of safety fuels by alkylation. Brown Cecil L., Stahly Eldon E., Hattox Erwin M.) [Esso Ressearch and Engineering Co.]. Канад. пат. 516289, 6.09.55

Способ получения жидких углеводородов с пределами кипения бензина состоит в алкилировании газообразных изопарафинов (фракция C_4, содержащая изобутан) моноолефинами с т-рой кипения более низкой, чем у желаемого конечного продукта (напр., бутенами) в жидкой фазе при т-рах от —12 до 38° в присутствии 90—100%-ной (по одному из вариантов патента 93—98%-ной) H_2SO_4. Продукты р-ции разделяются на 3 фракции: C_5—C_7, C_8—C_{12} и C_{13} и выше. Вторая фракция выводится из процесса, а первая и третья или только первая фракция возвращаются в реакционный объем. Е. Соколова

13025 П. Аппаратура и метод производства топливного газа. Бэрер (Means and method for producing fuel gas. Bearer Louis C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2714059, 26.07.55

Схема непрерывного получения топливного газа желаемой теплотворности включает: зону нагрева гальки (теплоносителя), зону нагрева газа и зону конверсии. Нагретая галька поступает в зону нагрева газа, имея запас тепла, достаточный для поддержания в этой зоне т-ры 900—1370°. Через зону нагрева газа пропускают пар, теплообмен между паром и галькой осуществляется прямым путем, при этом получают перегретый пар. Сравнительно холодную гальку пропускают через зону конверсии, туда же вводят перегретый пар и углеводородное сырье. В зоне конверсии происходит р-ция между углеводородами и паром с образованием CO и H_2. Углерод, образующийся в результате р-ции, отлагается на гальке и вместе с ней переносится в зону нагрева газа, где взаимодействуя с водяным паром, образует водяной газ, который из зоны нагрева газа проходит через зону конверсии. Газообразные продукты выводятся через верхнюю часть зоны конверсии. Галька удаляется через нижнюю часть зоны нагрева газа, а вводится в верхнюю часть зоны нагрева гальки и зоны конверсии. И. Шебло

13026 П. Остаточные жидкие топлива (Residual fuels) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 200447, 19.1.56

Коррозионные свойства золы остаточных жидких топлив, содержащих V, могут быть понижены растворением в них Ca-, Mg- или Ba-комплексных мыл органич. к-т с низкими и высокими мол. весами. Мыла содержат 10—80 вес. % низкомолекулярных к-т и 90—20 вес. % высокомолекулярных к-т. З. Векслер

13027 П. Способ получения котельного топлива улучшенного качества. Рикардс, Бетц, Харцбанд (Heating oil processing for improved quality. Ricards Harold A., Betts Raymond L., Hartzband Harry M.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2717856, 13.09.55

Предложен улучшенный способ получения котельного топлива, в котором из нефти путем дистилляции выделяют фракции котельного топлива и газойля, причем последний подвергается крекингу с получением более низкокипящих углеводородов. При дистилляции продуктов крекинга отбирается фракция крекингового котельного топлива, которая подвергается быстрой щелочной очистке до контактирования с воздухом. Котельное топливо прямой гонки, содержащее меркаптаны, очищается до содержания меркаптанной S в кол-ве 15—30 *мг* на 100 *мл*, после чего смешивается с котельным топливом, полученным путем крекинга. Н. Кельцев

13028 П. Обессеривание нефтяных углеводородов. Портер (Desulphurization of petroleum hydrocarbons. Porter F. W. B.) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Англ. пат. 719231, 1.12.54 [Fuel Abstrs., 1955, **17**, № 4, 67 (англ.)]

При гидрокаталитич. обессеривании бензино-лигроиновых фракций крекинга, 90% которых кипит ниже 200°, их смешивают с прямогонными фракциями, тех же пределов кипения, в таком соотношении, чтобы при пропускании смеси над сероустойчивым дегидрирующим-гидрирующим катализатором, при соответствующих условиях т-ры и давления, кол-во H_2, получаемого дегидрированием нафтеновых углеводородов, соответствовало без значительного избытка требуемому для конвертирования органич. соединений S в H_2S и достаточному для того, чтобы смесь оставалась в паровой фазе без подвода H_2 из постороннего источника. З. Векслер

13029 П. Очистка жидких углеводородов (Purification of liquid hydrocarbons) [Badische Anilin & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 719156, 24.11.54 [Fuel Abstrs., 1955, **17**, № 4, 67 (англ.)]

Для очистки жидких углеводородов с т. кип. <300° их пропускают в паровой фазе при 350—450° над ZnO или массой, состоящей в основном из ZnO, со скоростью 1 объемн. ч. ZnO на 2 объем.ч. жидких углеводородов в час; образующийся H_2S вступает в соединение с ZnO. З. Векслер

13030 П. Обработка нефтяных сульфонатов щелочноземельных металлов. Кларк, Шрейбер, Книленд (Treatment of alkaline earth metal petroleum sulfonates. Clarke Edgar W., Schreiber William, Kneeland Paul D.) [The Atlantic Refining Co.]. Пат. США 2713034, 12.07.55

Метод получения очищенного конц. масляного р-ра сульфонатов Ba включает нейтр-цию дистиллатов нефти Мидконтинента, кипящих в пределах выкипания смазочных масел. После обработки их конц. H_2SO_4 образуется слой отработанной к-ты, включающий кислый гудрон и зеленые сульфокислоты, и слой кислого масла, содержащий масла с низким и высоким индексом вязкости (ИВ), сульфокислоты типа красных сульфокислот и нежелательные примеси. После разделения слой кислого масла нейтрализуют соединением Ba. Полученный масляный р-р сульфоната Ba (Ba-соль красных сульфокислот), смол и углеводородного масла обрабатывают 2—3 (лучше 2,5) объемами водн. изопропилового спирта (I) (20—30% воды, лучше 25%). Затем отделяют слой, состоящий в основном из водн. р-ра I, смол и масла с низким ИВ от слоя рафинированного сульфоната Ba и масла с высоким ИВ. Л. Андреев

13031 П. Выделение парафинов из дистиллатов получением комплексов с мочевиной или тиомочевиной. (Separation of mineral waxes from oils by complex formation with urea or thiourea) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Англ. пат. 717743, 3.11.54 [Petroleum, 1955, **18**, № 5, 196 (англ.)]

Парафины отделяют от масла обработкой смеси достаточным кол-вом р-ра мочевины при т-ре ниже т-ры разложения; из полученной смеси сначала выделяют кристаллич. комплекс, а затем в жидкой фазе отработанный р-р мочевины; комплекс обрабатывают отработанным р-ром и нагревают до т-ры (~66°), достаточной для разложения, отделяют парафин от примесей масла и повышают конц-ию р-ра мочевины; нагревают загрязненный парафин с этим р-ром для образования комплекса и отделяют парафин. З. Векслер

13032 П. Разложение комплексов мочевины с алифатическими соединениями. Като (Decomposition of urea-aliphatic compound addition products. Kato Nagaharu, et al.) [Maruzen Petroleum Oil Co.]. Япон. пат. 2085, 19.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2723 (англ.)]

Комплекс разлагают обработкой 50%-ным р-ром мочевины (М), насыщенным CO_2, с 100%-ным выходом парафиновых углеводородов. Р-р М, ненасыщенный CO_2, дает 80%-ный выход парафиновых углеводородов. Маточный р-р при охлаждении дает М. После насыщения CO_2 фильтрат возвращают в процесс. З. Векслер

13033 П. Процесс экстрактивной кристаллизации с помощью мочевины. Шампанья (Extractive crystallization processes by means of urea. Champagnat Alfred) [The British Petroleum Co. Ltd]. Пат. США 2710855, 14.06.55

Минеральное масло обрабатывается р-ром мочевины в содержащем воду р-рителе в присутствии биурета в кол-ве 0,2—0,5 вес. % на мочевину. Образующиеся твердые комплексы некоторых компонентов минер. масла с мочевиной отделяются, разлагаются и из них выделяются указанные компоненты. З. Саблина

13034 П. Получение парафинов. Арабян (Preparation of paraffin waxes. Arabian Karekin G.), [Shell Development Co.]. Канад. пат. 510017, 8.02.55

Твердый и пластичный высокоплавкие парафины (П) из деасфальтированного и очищ. сольвентной очисткой сырого парафинового остатка нефти парафино-нафтенового основания (напр., нефти Восточного Техаса) получают растворением остатка при повышенной т-ре в депарафинирующем р-рителе; р-р охлаждают и отделяют при 4,4—15,5° высокоплавкий мелкокристаллич. П. Его растворяют при повышенной т-ре в депарафинирующем р-рителе, охлаждают р-р и при 37,8° выделяют высокоплавкий твердый П, а из р-рителя выделяют относительно высокоплавкий пластичный П. В варианте процесса первое выделение П производят при 37,8° и получают высокоплавкий твердый П, а из фильтрата при 4,4—15,5° выделяют относительно высокоплавкий пластичный П. Пластичный П имеет т. пл. 54,5—69,5° и содержит главным образом смесь изопарафиновых и нафтеновых углеводородов с т. пл.47,2—71°, свободную от *н*-парафинов с т. пл. ~87,7°. Е. Покровская

13035 П. Способ извлечения углекислого газа и сероводорода из горючих газов путем промывки. Вебер (Verfahren zum Auswaschen von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff aus Rohgasen. Weber Richard) [Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G.]. Пат. ФРГ 929808, 4.07.55

Метод раздельного извлечения CO_2 и H_2S из отопительных и синтез-газов состоит в том, что сырой газ промывается р-ром металлич. соли в органич. р-рителе при т-ре от —30 до —70° и давл. 5—50 *ати*, причем CO_2 и H_2S растворяются в р-рителе, а металлич. соль

образует с H_2S трудно растворимое комплексное соединение. В качестве р-рителя могут быть использованы: ацетон, метилэтилкетон или метилпропилкетон, в качестве металлич. соли — галоидное соединение Al, Be, Sn или Ti. Промывку газа можно также производить р-ром $HgCl_2$ в метиловом спирте. Выпавший осадок отделяется от р-ра. При раздельной дегазации р-ра и комплексного соединения получают CO_2 и H_2S в чистом виде. Б. Товбин

13036 П. Способ получения ацетилена неполным сжиганием углеводородов в смеси с кислородом. Лерер (Verfahren zur Herstellung von Acetylen durch unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff. Lehrer Erwin) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 939992, 8.03.56

В методе получения C_2H_2 неполным сжиганием углеводородов в смеси с кислородом компоненты подогреваются раздельно и поступают в смесительную камеру круглого сечения, а из нее в реакционное пространство, где происходит их взаимодействие с образованием пламени. Продукты р-ции подвергаются быстрому охлаждению путем впрыска воды. Для предупреждения воспламенения в смесительной камере с образованием стационарного пламени необходимо соблюдение следующих условий: 1) скорость компонентов смеси на входе в камеру смешения должна быть не ниже 150 *м/сек* (с учетом рабочих условий), 2) скорость потока углеводородов должна быть больше скорости кислорода, причем соотношение этих скоростей должно лежать между отношением плотности кислорода к плотности углеводородов и квадратным корнем из этого отношения. Е. Соколова

13037 П. Способ получения твердой гранулированной сажи. Брей, Доббин (Process of making hard carbon black pellets. Bray Richard, Dobbin Rolins E.) [Codfrey L. Gabot. Inc.]. Пат. США 2719779, 4.01.55.

Способ состоит в пропускании углеводородов в газовой фазе через пористую гранулированную, без связующего, сажевую массу в кипящем слое в закрытом пространстве при т-ре $>760°$, причем углеводороды диссоциируют до сажи и блестящего углерода, отлагающихся на поверхности отдельных частичек гранулированной сажи. В качестве углеводородов используются природный газ или пары нефтепродуктов. В описанном процессе происходит увеличение плотности сажи с 0,19—0,44 *кг/л* до 0,48—0,96 *кг/л*, а также изменение окраски до сероватой. А. Гордон

13038 П. Метод конверсии окиси углерода с водородом. Венцель (Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff. Wenzel Wilhelm) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 933985, 6.10.55

Предложен метод конверсии CO с H_2 в жидкие или твердые кислородсодержащие органич. соединения наряду с многочисленными углеводородами в несколько ступеней в присутствии восстановительных Fe-катализаторов. Газ, содержащий $\geqslant 30\%$ CO, перерабатывается при т-ре $<250°$ (рекомендуется при 180—230°) в присутствии Fe-катализатора, который восстановлен газом-восстановителем, пропускаемым со скоростью более 500 $м^3/м^3$ катализатора в час. Путем поддержания соответствующей т-ры при пропуске синтез-газов через одну из ступеней содержание образующейся CO_2, отнесенное к конечному газу, из которого удалены жидкие и твердые продукты, не поднимается выше 20 (лучше 15%). Рекомендуется также применять катализаторы, приготовленные плавлением Fe (желательно в присутствии активаторов) в токе O_2 с последующим восстановлением образующихся окислов железа. Н. Кельцев

13039 П. Способ синтеза углеводородов. Штейнер (Verfahren zur Synthese von Kohlenwasserstoffen. Steiner Walter). Швейц. пат. 298872, 2.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 22, 5175 (нем.)]

Синтез углеводородов посредством каталитич. гидрирования CO отличается тем, что образовавшийся при р-ции водяной пар конвертируется с CO (напр., из остаточного синтез-газа) и получающийся газ, богатый CO_2 и H_2, применяется для регенерации катализатора. Напр., на регенерацию могут быть поставлены те реакционные камеры, из которых выходят продукты, содержащие $<50\%$ CO. Если синтез и конверсия производятся одновременно, то получается конверсионный газ постоянного качества, применяемый для непрерывной регенерации катализатора (в частности, он может быть использован как неядовитый светильный газ). Далее катализатор можно в псевдоожиженном состоянии переводить из реакционной камеры в регенератор и обратно, при этом в реакционную камеру вводится хорошо очищенный синтез-газ, в конвертер — газ, полученный в результате р-ции, и в регенератор — конвертированный газ. Б. Энглин

13040 П. Конверсия углеводородов и аппаратура для этого процесса. Кассел (Hydrocarbon conversion process and apparatus. Kassel Louis S.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2722501, 01.11.55

Предложен метод конверсии производственного сырья, в котором все сырье или часть его пропускается в горизонтальном направлении по радиусу через слой твердых частиц каталитич. или лучше некаталитич. природы (напр. SiO_2, Al_2O_3, песок и др.) в зоне фильтрации (ЗФ), а затем сверху вниз через зону конверсии (ЗК), заполненную катализатором (К); полученный продукт удаляется снизу ЗК. После того, как К дезактивируется, через ЗК снизу вверх пропускается O_2-содержащий газ; при этом между ЗФ и ЗК вводится через распределительное устройство охлаждающий поток в таком кол-ве, чтобы т-ра газа регенерации существенно не превышала рабочей т-ры в ЗФ. Смесь газов регенерации и охлаждающего потока выводится сверху ЗФ. Конверсия углеводородов (У) в присутствии циркуляционного газа (Г) осуществляется путем пропуска Г через слой твердых частиц в ЗФ, Г собирается в центральной части этой зоны и проходит сверху вниз через ЗК вместе с конвертируемыми У, вводимыми в аппарат выше ЗК, заполненную К; условия в ЗК обеспечивают проведение конверсии. Продукт, выходящий из ЗК может разделяться на жидкую и газообразную фракции, причем последняя (вся или часть ее) направляется на рециркуляцию через ЗФ. В патенте предложен процесс сероочистки углеводородных фракций, в котором циркуляционный H_2-содержащий газ пропускается в горизонтальном направлении по радиусу через слой твердых частиц в ЗФ, H_2 собирается в центральной части ЗФ и проходит сверху вниз через зону сероочистки ЗК вместе с У в присутствии катализатора сероочистки в условиях, обеспечивающих сероочистку. Продукт выводится из ЗК и разделяется на жидкую и газообразную фракции. Г возвращается в ЗФ, рециркулирующий через ЗФ водородсодержащий Г подвергается удалению H_2S. К сероочистки может содержать Co, Mo и Al_2O_3. Т-ра в ЗК поддерживается между 175 и 400°, а давл. 14 *ат*. По варианту патента в процессе сероочистки У в присутствии H_2-содержащего газа У и Г вместе пропускаются сначала через ЗФ, а затем через ЗК. Регенерация осуществляется как описано выше. Н. Кельцев

13041 П. Частичное окисление и пиролиз насыщенных углеводородов. Эванс, Форд, Мур (Partial oxidation and pyrolysis of saturated hydrocarbons. Evans Edgar Charles, Ford

Hugh, Moore Nolan Peter William) [National Research Development Corp.]. Пат. США 2727933, 20.12.55

Пиролиз углеводородов в двигателе внутреннего сгорания осуществляется за счет тепла, получаемого при сжигании части топлива, поступающего в камеру сгорания. Углеводородное топливо вводится в смеси с практически чистым кислородом, кол-во которого достаточно для взаимодействия лишь с небольшой частью углеводородов. Продукты пиролиза адиабатически расширяются внутри камеры сгорания и охлаждаются до такой т-ры, при которой предупреждается возможность их нежелательной порчи. Е. Соколова

13042 П. Способ получения детонационностойкого бензина. Эттингер (Verfahren zur Herstellung klopffester Benzine. Oettinger Willi) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 934245, 13.01.55

Предлагается способ получения бензинов с высокой детонационной стойкостью из азотсодержащих масел, смол и их фракций, содержащих ~0,1% азота, посредством очистки, с последующим деструктивным гидрированием, заключающийся в том, что гидроочистку проводят в таких условиях, чтобы получаемый продукт имел так называемое число основания (ЧО, показывающее содержание основного N) 20—500 *мг/л* NH_3, а при деструктивном гидрировании в качестве носителя катализатора используются силикаты. Примеры: 1. Среднее масло с ЧО 1875 *мг/л* NH_3 на литр пропускается со скоростью 1,7 *кг* на *л* катализатора в час с 2,3 *м³/кг* H_2 при 390° и 260 *ат* над катализатором, состоящим из 25% WS_2 и 3% NiS на глиноземе; образующийся продукт с ЧО 115 *мг/л* NH_3 пропускается с 1,5 *м³/кг* H_2 при 260 *ат* и 420° над синтетич. алюмосиликатным катализатором, содержащим 3,5% MoO_3. Получаемый бензин содержит 30% ароматич. углеводородов и имеет октановое число (ОЧ) по исследовательскому методу 82; 2. Среднее масло с ЧО 3000 *мг/л* NH_3 при 390° и 240 *ат* в присутствии H_2 пропускается над катализатором, состоящим из силиката Ni с 10% MoO_3, со скоростью 1 *кг* масла на 1 *л* катализатора в час. Образующийся продукт с ЧО 370 *мг/л* NH_3 при 430° и 240 *ат* пропускают над алюмосиликатным катализатором с 3,5% MoO_3 со скоростью 1,3 *кг* масла на 1 *л* катализатора в час. Получают бензин с октановым числом 74. Б. Энглин

13043 П. Моторное топливо (Motor fuel) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 721430, 5.01.55

Моторное топливо состоит из смеси углеводородов, выкипающих в пределах, характерных для бензина, имеет 50%-ную точку (по ASTM)<154° и содержит 0,5—1,0 об. % морфолина. Топливо может содержать Pb-алкильные антидетонаторы, краски, ингибиторы смолообразования и окисления. Топливо может быть применено в автомобильных, судовых, стационарных и авиационных двигателях, причем присутствие морфолина предупреждает снижение скорости, обусловленное обледенением карбюратора во время работы в холодных условиях при большой влажности. Напр., бензин прямой гонки с пределами кипения 38—162°, имеющий 50%-ную точку 93,5° и содержащий 0,25 об% морфолина, использовался для работы авиационного двигателя. И. Рожков

13044 П. Углеводородный состав и способ его получения. (Hydrocarbon composition and process of making) [Universal Oil Products Co.]. Австрал. пат. 200748, 1.03.56

Углеводородный дистиллат, кипящий в пределах кипения бензина и склонный к ухудшению качества при хранении, содержит небольшое кол-во растворенной в нем присадки для предотвращения изменения качества, представляющей собой соль карбоновой к-ты и алкилзамещенного алкиленполиамина. Эта соль содержит ⩾20 атомов C в молекуле. И. Руденская

13045 П. Смазочный материал и способ его получения. Ботке, Бернингер (Matière lubrifiante et dispositif pour sa fabrication. Bottke Ernst, Berninger A.). Франц. пат. 1080362, 8.12.54 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 87 (франц.)]

Смазочный материал содержит индий (1%) в тонкоизмельченном состоянии. И. Р.

13046 П. Улучшение качества минерального масла. Хьюз, Сковилл (Mineral oil benefication. Hughes Everett C., Scovill Warner E.) [The Standard Oil Co]. Канад. пат. 514634, 12.07.55

Предлагается присадка к минер. маслу — продукт р-ции полимера олефина, содержащего $<C_{16}$ в молекуле, с сернистым фосфором. Пример: продукт р-ции полимера пропилена с P_2S_5. Е. Покровская

13047 П. Смазочные составы. Эванс, Хитчкок, Эллиотт (Lubricating compositions. Evans E. A., Hitchcock N. E. F., Elliott J. S.) [Wakefield & Co., Ltd, C. C.]. Англ. пат. 696064, 26.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 11, ii579 (англ.)]

Маловязкий смазочный состав для применения в широком температурном интервале от —60 до 175° получают смешением: сложного эфира $CO_2R'\cdot R\cdot CO_2R''$ (где R представляет собой группу CH=CH или $(CH_2)_n$ при n, равном 2—8, R' и R'' — алкил с числом атомов C⩾4 или алкилциклоалкил, напр. 2-этилгексил или 3,5,5-триметилгексил); 0,05—2% соли многовалентного металла (Ca, Ba, Zn, Al, Cr, Ni, Co, Mn или Mg) дитиофосфорной к-ты, а именно $OR^{III}(OR^{IV})\cdot P\cdot(S)\cdot SH$, (где R^{III} и R^{IV}—алкил, арил, алкиларил, циклоалкил или алкилоксиалкил); 0,01—5% металлич. (Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Al, Ni, Co, Mn, Cd, Cr или Sn) соли, растворимой в масле нафтеновой сульфокислоты; антикоррозионного компонента, полученного взаимодействием альдегида или кетона с растворимым в воде первичным или вторичным амином, напр. диморфолинилфенилметаном; ⩽50% минер. масла, органич. фосфата или фосфита, напр. трикрезилфосфата. Примерный состав, полученный компаундированием ди-2-этилгексилового эфира себациновой к-ты (50%), ди-3,5,5-триметилгексилового эфира себациновой к-ты (49,55%), нефтяного сульфоната Ca (0,1%), диморфолинфенилметана, (0,1%) Zn-соли ди-1,3-диметилбутилдитиофосфорной к-ты (0,25%), имел т. вспышки ~220°, т. заст. ~28° и индекс вязкости 168. Е. Калайтан

13048 П. Масло для судовых двигателей. Уоссон (Marine lubricating oil. Wasson Jones I.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 516936, 27.09.55

Патентуется смазочная композиция для судовых двигателей, способная давать с водой стабильную водно-масляную эмульсию, состоящая из 90—98,8 вес. % минер. смазочного масла с вязкостью ⩾155 *сст* при 38°, 0,2—3% растворимого в масле сульфоната Ca, радикал которого имеет мол. в. ⩾350 и 1—6% (точнее 1—3%) ворвани. По варианту патента в композиции содержится кроме того до 2% сурепного масла. Е. Покровская

13049 П. Присадки к минеральным смазочным маслам (Zusätze zu Mineralschmierölen) [Régie Nationale des Usines Renault]. Пат. ФРГ 935270, 17.11.55

Предлагается в качестве присадок к минер. смазочным маслам применять сульфохлориды моно-, ди- и трихлорметанов, раздельно или в смеси, в кол-ве 0,5—5 вес. %. А. Андреев

13050 П. Сульфированные продукты крекинга нефтяных дистиллатов. Зиммер, Моруэй (Sulfurized steam cracked petroleum distillates. Zimmer John C., Morway Arnold J.)

[Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 515488, 9.08.55

Патентуется способ получения сульфированной присадки к смазочным маслам из полимера с вязкостью при 37,8° в пределах 109—2200 (1760) *сст*, полученного при контактировании с глиной (атапульгитом) в паровой фазе при 150—205° продукта крекинга (с паром) нефтяного дистиллата. Указанный полимер нагревают с сульфирующим агентом при 160—170° в течение 0,5—3 час. Е. Покровская

13051 П. Кабельные изоляционные масла (Cable insulating oils) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 721229, 5.01.55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2937, 262 (англ.)]

Очистка канифоли с целью использования ее в кабельных маслах осуществляется путем обработки р-ра канифоли в органич. р-рителях глиноземом, кремнеземом или активированным углем. Очищ. канифоль вводится в кол-ве 5—50 вес. % в масло для электр. изоляции кабелей. Способ обработки сходен с описанным в англ. пат. 718601 (РЖХим, 1956, 56352). М. Гольдберг

13052 П. Смазочное средство, в частности гидравлическая жидкость. Моррис, Уинкл (Schmiermittel, insbesondere hydraulische Flüssigkeit. Morris Rupert Clarke, Minkle John Louis van) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 929207, 20.06.55

В качестве смазочного средства, в частности гидравлич. жидкости предлагается применять самостоятельно или в смеси с другими в-вами Р-соединения (I) общей ф-лы $OP(R)(X)_2$, где X — R или OR, хотя бы один R — разветвленный нонильный радикал с ⩾2—3 разветвлениями и остальные R — углеводородные радикалы. I представляют собою сложные эфиры фосфоновой или фосфиновой к-т, либо окись фосфина; примером такого Р-соединения с двумя нонильными радикалами, представляющими собой разветвленную углеводородную цепочку, является *бис*-(3,5,5-триметилгексил)-2,4,4-триметилпентенилфосфонат. К I добавляется 0,5—5% полимеризатов сложных эфиров акриловой, или метакриловой к-т или смешанных полимеризатов этих эфиров, с мол. в. 5000—25 000, полученных из алифатич. спиртов с 2—15 атомами С. Кроме того к I может добавляться 0,05—5% эпоксидных или S-содержащих органич. соединений; I могут также разбавляться 5—50% продукта, представляющего собой гидравлич. жидкость или смазочное масло. Приводится перечень рекомендуемых I, а также способ получения и свойства некоторых из них. Б. Энглин

13053 П. Эмульгируемая смазка, не дающая ржавчины. Шоуолтер (Stainless emulsible grease. Showalter Jere C.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канд. пат. 515719, 16.08.55

Предложена не дающая ржавчины эмульгируемая смазка, состоящая из 26—75 (~60) вес. % масла, содержащего 10—15% (на масло) нефтяных сульфонатов щел. металлов, остальное представляет собой: углеводородное масло с вязкостью 15—110 *сст*, при 38°, практически свободное от ароматич. углеводородов; 0,5—2,0 (~0,6) вес. % таллового масла; 0,5—2,0 (~0,6) вес. % многоатомного спирта (диэтиленгликоля); 0,3—1,0 (~0,4) вес. % циклогексиламина, являющегося растворимым в масле ингибитором коррозии; 0,05—2,0 (~0,1) вес. % стеариновой к-ты и ~38 вес. % твердого продукта, обладающего свойствами смазочного материала, напр., слюды или талька. Е. Покровская

13054 П. Синтетическое углеводородное масло. Кёльбель, Принц, Цвак (Synthetisches Kohlenwasserstofföl. Kölbel Herbert, Prinz Hans, Zwack Franz) [Rheinpreußen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 930934, 28.07.55

Способ получения электроизоляционного масла путем конденсации галогенированных углеводородов синтеза бензина из CO и H_2 с многоядерными ароматич. углеводородами при помощи катализатора Фриделя — Крафтса. Применяют галогенированные фракции, получаемые при синтезе бензина, кипящие в пределах 280—320° и преимущественно тяжелые бензины, получаемые при том же синтезе, и кипящие в пределах 150—250°. Способ отличается тем, что к углеводородному маслу для снижения диэлектрич. потерь и уменьшения смолообразования добавляют обычные минер. масла в кол-ве 15—50 об. %. И. Шебло

13055 П. Консистентная смазка. Бонди (Lubricating grease composition. Bondi Arnold A.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 512109, 19.04.55

Патентуется механически стабильная, термически обратимая и не выделяющая масла Li-консистентная смазка, состоящая из минер. смазочного масла, 5—25% Li-мыла смеси из 10—90% 12-оксистеариновой или 9,10-диоксистеариновой к-ты и 90—10% гидрированной к-ты рыбьего жира не ниже C_8 — C_{10} и полиалкиленгликоля. Смесь масла с мылом нагревают до 185—230° и прибавляют 0,1—1,0% полимера полиалкиленгликоля со средним мол. в. 400—7000, либо его простого или сложного эфира. Смазку охлаждают в виде слоев толщиной 0,3—2,5 *см* со скоростью достаточной, чтобы смазка через 30 мин. застыла в виде геля. Е. Покровская

13056 П. Консистентные смазки, содержащие литиевое мыло полимеризованной 12-оксистеариновой кислоты и способ их производства. Энтуисл (Greases containing a lithium soap of polymerized 12-hydroxy stearic acid and their method of manufacture. Entwistle George) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США, 2695878, 30.11.54

Патентуется способ приготовления смазок на основе минер. смазочного масла, загущенного при максим. т-ре 150—155° мылом, полученным при 75—120° из полимеризованной 12-оксистеариновой к-ты (I) и Li-основания. I готовится путем нагревания до 66—150° 12-оксистеариновой к-ты до практического достижения равновесия. Li-основание берется в кол-ве, достаточном для омыления I. Ф. Неволин

13057 П. Теломерные смазки. Беннинг, Хилл (Telomer greases. Benning Anthony F., Hill Frederick B., Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 512914, 17.05.55

Смазка с высоким индексом вязкости (сохраняющая свои реологич. свойства при очень высоких т-рах) представляет собой гомогенную смесь из следующих компонентов: 70—90 вес. % теломерного масла с т. кип. >70° при 10 *мм* из теломеров $CHCl_3$ с монохлортрифторэтиленом (I), теломеров CCl_4 с I, смешанных теломеров $CHCl_3$ с I и тетрафторэтиленом (II), смешанных теломеров CCl_4 с I и II или смесей указанных теломеров; причем концевой галоид теломерного масла должен быть Cl или F; 10—30 вес. % теломерного загустителя с мол. в. 2500—4000, представляющего собой теломеры $CHCl_3$ с II или теломеры CCl_4 с II (последний суспендирован в 4—5 вес. ч. исходного телогена, который затем отгоняют). Теломеры стабилизируют фторированием. Пример смазки: 70—90% смешанного теломера $CHCl_3$ с 70—80% I и 20—30% II в смеси с 10—30 вес. ч. теломера $CHCl_3$ с II (средний мол. в. 2500—4000), суспендированного в 4—5 вес. ч. $CHCl_3$, который затем отгоняют. Е. Покровская

13058 П. Констистентные смазки на литиевых мылах. Вудс, Плантфибер (Lithium soap greases. Woods Harold A., Plantfeber Jacobus M.) [Sheel Development Co.]. Канад. пат. 511882, 12.04.55

Низкотемпературная консистентная смазка, стойкая к окислению, состоящая в основном из углеводородного масла с вязкостно-весовой константой >0,84 и с т-рой заст. ниже —51° (по одному из вариантов патента с вязкостью 20,6 *сст.* содержит 3—10 вес. % Li-мыла жирной к-ты с ⩾12 атомами C, от 0,01 до 0,5 вес. % свободной жирной к-ты с ⩾12 атомами C и 0,01—2 вес. % антиокислителя, принадлежащего к классу алкилированных при N парафенилдиаминов и липолициклич. ароматич. аминов (напр., фенил-α-нафтиламин).
Е. Соколова

13059 П. Бентонитовые смазки. О'Х а л л о р а н (Bentonite greases. O'H a l l o r a n R o s e m a r y) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 515718, 16.08.55

Бентонит обрабатывают солями низкомолекулярных к-т первичных или четвертичных алифатич. высокомолекулярных аминов, напр. солянокислым октадециламином, в результате чего образуется комплексный продукт р-ции. 5—50% этого продукта обрабатывают практически равным объемом полярного в-ва (ацетона, эфира, изопропилового спирта, толуола, ксилола или их смесей); полученный продукт распыляют, пользуясь мешалкой, в 50—95% минер. смазочного масла или силиконовой жидкости и нагревают смесь до т-ры выше т-ры кипения полярного в-ва для его удаления.
Е. Покровская

См. также: Происхожд. нефти 11535—11539, 11541—11543. Состав нефтей 11540. Смазочные масла, спектр поглощ. 12210. Разгонка 14171. Автоматизация 14259. Коррозия и борьба с ней 14118, 14120. Сточные воды 12724, 12725, 12786, 12787, 12813

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

13060. Вопросы сырья в промышленности химического синтеза. М я з г а (Zagadnienia surowcowe w przemyśle syntezy chemicznej. M i a z g a M a r i a), Chemik. 1955, 8, № 11, 317—320 (польск.)

Рассмотрены вопросы сырья, связанные с развитием в ПНР в 1956—1960 гг. пром-сти хим. синтеза (NH_3, полимеры, синтетич. моющие в-ва, продукты основного органич. синтеза).
С. Войткевич

13061. Проблема надлежащего использования органического сырья. С в е н т о с л а в с к и й (Problem należytego wyzyskania surowców organicznych. Ś w i ę t o s ł a w s k i W.), Przem. chem., 1955, 11, № 10, 539—540 (польск.)

Рассмотрены вопросы комплексного использования продуктов синтеза жидкого топлива и переработки каменноугольной смолы.
С. Войткевич

13062. Этан, пропан и бутаны, как неисчерпаемый источник сырья для нефтехимического синтеза. Часть 3. Галоидные производные углеводородов нефти. Ш е р в у д (Petrochemicals unlimited, from ethane, propane, butanes. Part 3. Halogenated petrochemicals. S c h e r w o o d P e t e r W.), Petrol. Engr., 1955, 27, № 11, C41, C44—C48, C50 (англ.)

Обзор методов произ-ва и путей использования хлористого этила, дихлорэтана, дибромэтана, хлористого винила, этилен- и пропиленхлоргидрина, хлоргидрина стирола, дихлоргидрина глицерина, 1,1,2-трихлорэтана, тетрахлорэтилена, хлористого аллила, хлористого винилидена и 1,4-дихлорбутена-2. Приведены данные о произ-ве некоторых из этих продуктов в США в 1953 г. Библ. 17 назв. Часть II см. РЖХим, 1957, 5502.
Н. Дабагов

13063. Усовершенствованные способы производства этилена. Ш е р в у д (Méthodes perfectionnées pour la fabrication de l'éthylène. S h e r w o o d P e t e r W.), Chimie et industrie, 1954, 71, № 4, 723—725 (франц.)

Краткий обзор методов произ-ва и очистки этилена. Отмечается, что дегидрирование этана, проходящее в лабор. условиях с выходом >88%, может быть применено только в таких произ-вах, где возможно достижение очень высоких т-р. Крекинг пропана идет с выходом ~50% вследствие побочного образования пропилена. Крекинг и частичное окисление углеводородов в цилиндрич. печах с движущимся теплоносителем (гравий) при 760—843° и давл. 0,7—2 *ат* позволяет получать довольно высокий выход этилена, но требует сложных механич. приспособлений. Окисление этана проводят в камере, заполненной керамич. шарами, при т-ре 882° и давл. 300—400 *мм* рт. ст. с выходом 60—65%. Перечислены способы очистки этилена: фракционирование при низкой т-ре, абсорбция углеводородами с последующей фракционировкой, непрерывная адсорбция на угле по способу противотока (гиперадсорбция), и абсорбция солями Cu с последующим разложением при повышенной т-ре. Для последнего случая необходима хорошая очистка от ацетилена, во избежание образования ацетиленида Cu.
О. Славина

13064. Повышение выхода этилена при новом процессе его получения. С и, Ф а у л е р (New process increases ethylene yield. S e a y J. G l e n n, F o w l e r F r a n k C.), Petrol. Refiner, 1954, 33, № 12, 183—185 (англ.)

Описание процесса получения C_2H_4 из C_2H_6 конверсией последнего с перегретым водяным паром (~1100°). Для получения пара применяется 2-секционный пароперегреватель. В верхней секции производится нагрев керамич. теплоносителя сжиганием газа, а в нижней — перегрев пара. C_2H_6 смешивают с паром (1:8) и подают в реактор. Время контакта ~0,015 сек. Продукты р-ции поступают на закалку, осуществляемую впрыском воды. Выход за проход достигает 60%, а при рециркуляции >85%. Преимущество процесса, помимо высокого выхода, — высокая чистота целевого продукта. Приведена схема процесса.
В. Щекин

13065. Каталитическая полимеризация пропилена. П е т р о в (Katalytische Polymerisation von Propen. P e t r o w A.), Fette-Seifen-Anstrichmitt., 1955, 57, № 10, 798—799 (нем.; рез. англ. франц., исп.)

Каталитическую полимеризацию пропилена обычно проводят в присутствии H_3PO_4 при 180—240° и 50—80 *ат* для получения ди- и тримеров, применяемых в качестве антидетонирующей прибавки к жидкому горючему, и тетра- и пентамеров, применяемых для синтеза моющих средств. Исследована полимеризация пропилена в присутствии $ZnCl_2$, обладающего пониженным корродирующим действием (по сравнению с H_3PO_4), и изучен состав получаемых полимеров. Ноненовая фракция (т. кип. 132—136°) состоит главным образом из 3,4,5-триметилгексена-2, 3-этил-4,4-диметилпентена-2 и небольшого кол-ва 3,4-диметилгептена-3. При отборе этой фракции в более широких пределах (т. кип. 122—142°) выделены также 2,3,5-триметилгексен-2, 2,4-диметилгептен-1, 2,6-диметилгептен-2 и 7-метилоктен-3. Оказалось, что фракция димера, состоящая из 2-метилпентена-1 и 4-метилпентена-1, полимеризуется главным образом до 3,3-диметилбутилена-1. Исследован процесс обратной изомеризации олефинов, приводящий к образованию менее разветвленных продуктов, который проходит при более длительном контакте с катализатором; при этом выход додециленовой фракции увеличивается с 20 до 55%. Установлено, что полимеры, полученные с применением $ZnCl_2$, вследствие своего более разветвленного характера,

для целей синтеза моющих в-в уступают полимерам, получаемым с применением H_3PO_4. В. Уфимцев

13066. Прямое окисление этилена до окиси этилена. Ландау (Direct oxidation of ethylene to ethylene oxide. Landau Ralph), Industr. Chemist., 1955, 31, № 364, 233—236; Petrol. Engr. 1955, 27, № 5, C71, C72, C74, C75 (англ.)

Приведены некоторые данные и основные принципы процесса получения окиси этилена прямым окислением этилена, разработанного фирмой Scientific Design Co., Inc. и осуществленного на двух опытных установках; выход окиси этилена $>60\%$. Применен новый катализатор, подробности приготовления и состав которого не указаны. В. Уфимцев

13067. Концентрирование разбавленных растворов формальдегида под давлением. Фарберов М. И., Сперанская В. А., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 2, 222—226

Изучено концентрирование разб. р-ров формальдегида (I). Определена зависимость состава пара и жидкости для системы I — вода при различных давлениях. С увеличением давления кривые состава жидкости и пара сильнее отклоняются от диагонали, т. е. концентрирование протекает легче. Это отклонение особенно значительно при изменении давления с 2 до 4 *ата*. С увеличением давления растет содержание I в азеотропной смеси. Оптимальным давлением для концентрирования I является 3—4 *ата*. Приведен график, показывающий зависимость содержания I в азеотропной смеси от давления. Определена величина разложения I в зависимости от времени нагрева 22%-ного р-ра I со стружками Cu, Al, стали ЭЯ-1Т и стали-3 при 140°. Сталь-3 существенно ускоряет р-цию разложения I по ур-нию: $2CH_2O + H_2O \rightarrow HCOOH + CH_3OH$. Потери I в присутствии Cu, Al и стали ЭЯ-1Т незначительно отличаются от потерь при работе в стекле. Под действием HCOOH сильно корродируют сталь-3 и сталь ЭЯ-1Т; Cu и Al достаточно стойки к коррозии под действием слабых р-ров HCOOH. А. Евдокимов-Скопинский

13068. Гидратация ацетилена в жидкой фазе. Медонос, Кадлец (Hydratace acetylenu v kapané fázi. Medonos V., Kadlec M.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 3, 92—95 (чеш.; рез. русс., англ.)

На лабор. установке с реактором емк. 1,5 *л*., рассчитанной на выработку 70 *г* CH_3CHO в 1 час, исследовали процесс конверсии C_2H_2 в CH_3CHO с применением катализатора, содержащего 1% HgO. Показано, что оптимальными условиями процесса являются: конц-ия H_2SO_4 20—25%, т-ра $>70°$ и пропускная скорость C_2H_2, зависящая от параметров аппаратуры, 60—85 *л/час* на 1 *л* жидкого катализатора; максим. степень конверсии за 1 час достигала 64—66%. Приведена схема установки. К. З.

13069. Промышленные синтезы на основе ацетона. Шервуд (Industrials syntheses based on acetone. Sherwood Peter W.), Industr. Chemist, 1956, 32, № 374, 99—104 (англ.)

Обзор промышленных способов получения диацетонового спирта (применяемого для получения окиси мезитила, метилизобутилкетона, метилизобутилкарбинола и гексиленгликоля), кетена (для уксусного ангидрида), ацетонциангидрина, изофорона, форона, 4,4'-изопропилидендифенола и некоторых других продуктов. Приведены основные методы и условия синтезов. Библ. 18 назв. В. Уфимцев

13070. Разделение синтетических кислот методом экстрактивной кристаллизации при помощи мочевины. Фрейдин Б. Г., Таммик К. Д., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 6, 935—940

Исследованы 2 варианта метода экстрактивной кристаллизации при помощи мочевины (I) для разделения синтетич. жирных к-т с прямой и разветвленной цепью, а именно: обработкой насыщ. р-ром I в присутствии нерастворенного избытка I или без него, или растиранием I с жирными к-тами в присутствии незначительного кол-ва активатора. Разделению подвергались к-ты, полученные окислением дизельной фракции искусств. жидкого топлива (т. кип. 220—330°), а также керосина, деароматизированного обработкой H_2SO_4. а) Р-р синтетич. жирных к-т в двойном объеме легкого бензина (т. кип. $< 100°$) или C_6H_6 при 20—22° и при интенсивном перемешивании 30—60 мин. обрабатывают насыщ. р-ром I (в присутствии нерастворенной I), взятой в кол-ве $\geqslant 120\%$ от теоретич.; причем насыщ. р-ра I берут ~ 350 *мл* на 80 *г* к-т нормального строения. Образовавшийся комплекс вместе с избытком I отфильтровывают и промывают бензином или C_6H_6. Из бензинового (бензольного) слоя отгонкой р-рителя выделяют к-ты, непрореагировавшие с I. Водн. слой перемешивают при нагревании до 80° с отфильтрованным осадком, выделившиеся к-ты отделяют, промывают водой и сушат, а водн. р-р I охлаждают и вместе с выпавшим осадком I используют для повторных опытов; б) I, взятую в кол-ве 120% от теоретич., растирают со смесью синтетич. жирных к-т, лучше в присутствии 3% (по отношению к I) воды или CH_3OH, дальнейшую промывку образовавшегося комплекса от непрореагировавших к-т, их выделение и разложение комплекса проводят как указано выше. Приведены результаты разделения смесей насыщ. к-т, полученных из арахисового масла и окислением фракции синтина (т. кип. 220—330°). Установлена возможность применения экстрактивной кристаллизации при помощи I для разделения синтетич. жирных к-т, получаемых окислением жидких углеводородных смесей, в том числе их твердых фракций, а также для очистки от вторичных продуктов окисления. При изменении условий экстрактивной кристаллизации (изменением кол-ва I) возможно выделение более чистых к-т нормального строения. В. Уфимцев

13071. Синтез синильной кислоты из метана и ее использование. Ямамото (メタンを原料とする青酸の合成とその用途。山本篤親),有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, № 2, 69—75 (япон.)

Обзорная статья. Библ. 19 назв. В. Каратаев

13072. Усовершенствование способов синтеза мочевины. Сибата (尿素合成工業の現狀と將來. 柴田勝太郎),有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, № 2, 75—79 (япон.)

Обзорная статья. В. Каратаев

13073. Мочевина и ее промышленное производство. Камбон (L'urée et sa fabrication industrielle. Cambon Th.), Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 917—928 (франц.)

Описывается способ произ-ва мочевины (I) из CO_2 и NH_3, принятый на з-де Office National Industriel de l'Azote (Франция). NH_3 поступает на з-д с чистотой не ниже 99,9% (без вредных примесей), хранится под давл. 13—15 *ат* и в реакторы-автоклавы подается насосами под давл. 160 *ат*. Углекислота состоит из 83% CO_2, 0,6% CO, 5,4% N_2, 11% H_2 и содержит следы O_2 и органич. S. Очистка ее осуществляется в 2 фазы. В 1-й фазе газ пропускают последовательно через пыле- и водоотделитель, 2 компрессора давл. 45 *ат*, маслоотделитель, 2 холодильника с жидкой CO_2 и 2 холодильника с жидким NH_3 и, наконец, через резервуар, где происходит отделение несконденсированных газов (H_2, N_2) от жидкой CO_2 чистоты 98—98,5%. Во 2-й фазе жидкую CO_2 вновь переводят в газ, для чего ее пропускают в качестве хладоагента через вышеуказанные холодильники, потом через 2 теплообменника, питаемые очищ. газом, и сепаратор, в котором проис-

ходит отделение газообразной CO_2 от жидкой. Из сепаратора CO_2 проходит через 2 компрессора давл. 210 *ат* (в реакторе-автоклаве давл. 170—180 *ат*), сепаратор со спец. фильтром для отделения следов масла и пыли через 2 колонны-десульфуратора с PbO в качестве поглотителя органич. S и с фильтрами в верхней части для удержания пыли. По выходе из десульфураторов очищ. от S газ проходит через теплообменник, питаемый очищ. от O_2 газом, и с т-рой 110° поступает в обогреваемый паром подогреватель и из него с т-рой 200° — во 2-й электрич. нагреватель, из которого с т-рой 240° поступает в контактные печи с Ni-Cu-катализатором, поглощающим следы O_2. На выходе газа печи снабжены фильтрами. Очищ. газ содержит 98,5% CO_2 и 1,5% примесей, состоящих из 15% CO, 46% H_2 и 39% N_2. Реакторы для синтеза I производительностью 30 *т* в сутки снабжены рубашками, в которые сначала подают пар для инициирования р-ции, а потом воду для поглощения теплоты р-ции. Продолжительность р-ции ~2 час. По ее окончании р-р I поступает в конич. резервуар с наружным обогревом, где происходит выделение непрореагировавших CO_2 и NH_3 (60%), направляемых на произ-во $(NH_4)_2SO_4$. Из резервуара р-р, содержащий ~600 *г/л* I, поступает в дистилляционную колонну, где происходит частичное его концентрирование и полное удаление свободных NH_3 и CO_2, потом через мерники в приемники испарителя (работающего под давл. 500 *мм*), где происходит дальнейшее концентрирование р-ра, и дальше в 2 приемника, питающие фильтры, для максим. удаления осажденных Fe и Pb, сообщающих I красный цвет, что делает ее непригодной для произ-ва пластич. масс. После фильтрации р-р поступает во 2-й испаритель, также работающий под давл. 500 *мм*, а из него в приемники, где он хранится при 120°; пары же из обоих испарителей поступают после конденсации в цех произ-ва $(NH_4)_2SO_4$. Кристаллизация I осуществляется распылением р-ра горячим воздухом в распылителе, представляющем камеру из листового железа длиной 14 *м*, вертикальные стенки которой имеют наклон к центру в нижней части и заканчиваются над резиновой конвейерной лентой шириной 2,5 *м*, служащей для выгрузки I. Покидающие камеру пыль и пары поступают через аспиратор в промывную колонну, где их снова переводят в р-р, который рециркулирует в вышеуказанные приемники перед фильтрами. Окончательной сушке I подвергают во вращающейся печи длиной 15,5 *м* и диам. 1,8 *м*, обогреваемой воздухом до 130°. Высушенную I просеивают и направляют в бункер-хранилище. Более крупные куски на сите пропускают через магнитный сепаратор, измельчают, переводят в р-р и так же рециркулируют в приемники перед фильтрами. Изложены также теоретич. основы процесса, области применения I и ее физ. показатели. Приведена технологич. схема процесса. Я. Кантор

13074. Непрерывное получение алкилнитритов реакцией азотистой кислоты с низшими алифатическими спиртами. Шпенглер, Хон (Kontinuerliche Darstellung von Estern der salpetrigen Säure mit niederen aliphatischen Alkoholen. Spengler Günter, Hohn Hannsheinz), Chem.-Ingr.-Techn, 1953, 25, № 12, 706—710 (нем.)

Описаны метод получения низших алифатич. алкилнитритов и аппаратурное оформление модельной установки. Приведены схема аппаратов, сведения о физиологич. действии продуктов и технич. данные работы установки. Я. Ротштейн

13075. Получение и применение акрилонитрила. Щупачинская (Otrzymywanie i stosowanie nitrylu kwasu akrylowego. Szczupaczyńska Maria), Chemik, 1955, 8, № 2, 50—54 (польск.)

Рассмотрены способы получения акрилонитрила, в том числе. а) метод дегидратации β-этиленциангидрина и б) синтез из C_2H_2 и HCN. Перечислены продукты, для которых акрилонитрил является исходным сырьем. С. Войткевич

13076. Метилсиликонат натрия. Катер, Торкелсон (Sodium methylsiliconate. Kather William S., Torkelson Arnold), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 2, 381—384 (англ.)

Рассмотрены способы получения Na-метилсиликоната (I) и его применение для гидрофобизации различных материалов. Подробно описан синтез I, Ca-метилсиликоната и продукта р-ции I с $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Б. Фабричный

13077. Применение толуола. Ямакава (トルエンの用途. 山川通雄), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 2, 273—274 (япон.)

Рассмотрено потребление толуола в Японии для произ-ва взрывчатых в-в, промежуточных продуктов, синтетич. волокон, для применения в лакокрасочной пром-сти и прочих целей. Приведены схемы нитрования толуола и произ-ва сахарина. В. Уфимцев

13078. О хлорировании технических ксиленолов. Мюллер, Линде (Über die Chlorierung des technischen Xylenols. Müller Heinz, Linde Helmut), Chem. Technik, 1956, 8, № 7, 382—386 (нем.)

Исследовано хлорирование фракции ксиленолов (т. кип. 206—226°), полученной перегонкой смолы бурого угля. Хлорирование проводили при т-ре ≤ 40°, в особенности в 1-й стадии процесса до содержания в хлорированном продукте 45—48% Cl. В 1-й стадии происходит замещение на Cl атомов H, находящихся в орто- и пара-положениях к фенольной оксигруппе, с выделением ~540 *ккал* на каждый 1 *кг* примененного ксиленола. Во 2-й стадии хлорирование ведут без заметного выделения тепла до содержания ~60% Cl в продукте; при этом происходит замещение атома H фенольной оксигруппы на Cl, перегруппировка полученного соединения в соответствующие хлорпроизводные циклогексадиенона, а затем присоединение Cl к двойной связи последнего с образованием производных циклогексанона; при перегонке при т-ре выше 160°/20 *мм* продукты 2-й стадии хлорирования образуют значительное кол-во смол. Рассмотрены 3 возможных механизма конденсации при смолообразовании. В качестве индивидуальных продуктов хлорирования выделены: 4-хлор-3,5-диметилфенол (выход 4%, т. пл. 114—116°), 2,4,6-трихлор-3,5-диметилфенол и 2,4,4,5,6,6,-гексахлор-3-метилциклогексен-2-он-1 (т. пл. 117—118°). Полученные кристаллич. трихлорксиленолы пригодны в качестве фунгицидов, а смесь продуктов хлорирования — в качестве дезинфекционных средств и средств для пропитки древесины. В. Уфимцев

13079. Фенол и его возрастающее значение в качестве сырья для химической промышленности. Бейер (Das Phenol und seine wachsende Bedeutung als Ausgangsprodukt für die chemische Industrie (Nylon, Perlon usw.). Beier Ernst), Bergbau-Rundschau, 1956, 8, № 2, 80—83 (нем.)

Обзор методов получения фенола и областей его применения. Б. Энглин

13080. Автоматизация процесса окисления нафталина во фталевый ангидрид. Трыбальский, Рокоссовский (Studium nad automatyzacja procesu utleniania naftalenu na bezwodnik ftalowy. Trybalski Z., Rokossowski Z.), Przem. chem., 1956, 12, № 2, 74—76 (польск.)

Проведены опыты автоматизации процесса каталитич. окисления нафталина во фталевый ангидрид. Даны технологич. и конструктивное оформление автоматизации. Производится дополнительная проверка результатов на полузаводской установке перед внедрением автоматизации в пром-сть. К. З.

13081. Возможности электролитического производства ***п*-аминофенола в Индии. Дей, Удупа, Кришнамуртхи** (Commercial possibility of producing electrolytic para-aminophenol in India. D e y B. B., U d u p a H. V. K., K r i s h n a m u r t h y G. S.), Bull. Centr. Elektrochem. Res. Inst., 1955, 2, № 2, 62—64 (англ.)

Краткий историч. обзор способов произ-ва *п*-аминофенола, начиная с получения его в 1874 г. фирмой Bayer & Co. восстановлением *п*-нитрофенола Sn и HCl (к-той). Описывается электролитич. способ получения *п*-аминофенола восстановлением нитробензола с применением вращающихся катодов из амальгамированной Cu или монель-металла. Дан экономич. расчет заводского произ-ва *п*-аминофенола. К. М.

13082. Контроль регенерации катализатора. Кратохвил, Берджер (Catalyst regeneration control. K r a t o c h v i l K. V., B e r g e r D. E.), Petrol. Engr., 1953, 25, № 7, C-13 — C-15 (англ.)

Для контроля процесса регенерации катализатора в произ-ве бутадиена установлен ИК-газоанализатор (ИКГ) для анализа отходящих газов на содержание CO_2, конц-ия которого резко снижается в конце регенерации. Установка ИКГ улучшила качество регенерированного катализатора, что дало повышение выхода бутадиена на 8—14%. ИКГ фирмы Phillips Petroleum Co. работает без разложения света со светофильтром. Окна кюветы сделаны из CaF_2. Светофильтры представляют собой систему из двух пластин: кварцевой и сапфировой. Приемниками излучения служат два болометра, включенные в автоматически уравновешиваемую мостовую схему. Кроме балансирного мотора, уравновешивающего мост, в ИКГ предусмотрен другой балансирный мотор для автоматич. проверки нуля, для чего спец. переключающим устройством в ИКГ периодич. подают воздух. Цикл проверки ИКГ синхронизирован с циклом процесса регенерации. Шкала ИКГ нелинейная, с наибольшей чувствительностью в начале при малых кон-циях CO_2 (0,5%). Проба газа для анализа фильтруется и охлаждается для уменьшения влагосодержания. Давление и расход газа регулируется автоматич. регуляторами. Воздух, подаваемый для установки нуля, увлажняется примерно до той же влажности, что и анализируемый газ. Расход газа (2 *л/мин*) контролируется ротаметром. ИКГ помещен во взрывобезопасный кожух.

И. Ихлов

13083 К. Общая технология органических веществ. Коданашвили Вахтанг А. (ორგანულ ნივთიერებათა ზოგადი ტექნოლოგია. კოდანაშვილი ვ. ა.), თბილისი, ტექნიკა და შრომა, 1955, 363 გვ., 8 მან. 80 კაპ., Тбилиси, «Техника да шрома», 1955, 363 стр., илл., 8 р. 80 к. (груз.)

13084 К. Химия производства органически: веществ. Камэя (有機製造化學. 龜谷哲治. 廣用書店, 3 月, 287—551 頁, 850 圓 Хирокава-сётэн, 1955, 838 стр., 850 иен) (япон.)

13085 К. Промышленность органической химии. Камэтани (有機合成工業. 龜谷哲治. 技報堂, 331 頁, 23 頁.附錄 156 頁, 900 圓 Гиходо, 1954, 331+23 стр., прилож. 150 стр., 900 иен.) (япон.)

13086 К. Кремнийорганические соединения. Яснинский (Związki krzemoorganiczne. J a s i ǹ s k i T a d e ú s z, Warszawa, PWN, 1955, 80 s., 7 zł.) (польск.)

13087 П. Удаление примесей кетонного характера при получении бутадиена-1,3. Рейлли, Каруордин, Финиган (Removal of ketone impurities in the preparation of butadiene-1,3. R e i l l y P a r k M., C a r w a r d i n e J o h n E. D., F i n i g a n C h a r l e s M.), [Polymer Corp., Ltd.]. Канад. пат. 518576, 15.11.55

Бутадиен-1,3 (I) получают каталитич. дегидрированием (при нагревании) над Ca-Ni-фосфатным катализатором смеси углеводородов, содержащей значительное кол-во *н*-бутилена. Продукты дегидрирования фракционируют для выделения C_4-фракции и извлекают из нее I при помощи C_4-NH_4-ацетата; причем до извлечения I C_4-фракцию экстрагируют водой для удаления по крайней мере кетонов, образующихся при дегидрировании. Эту промывку водой осуществляют непрерывно в промывной зоне. В частности, указано прибавление C_2H_4 к исходной смеси углеводородов, благодаря чему он присутствует при дегидрировании; по окончании дегидрирования из C_4-фракции сначала извлекают C_2H_4 промывкой небольшим кол-вом Cu-NH_4-ацетата, а затем извлекают I промывкой сравнительно большим кол-вом Cu-NH_4-ацетата. Извлеченный C_2H_4 регенерируют из экстракта и возвращают в процесс. Приведена технологич. схема.

В. Уфимцев

13088 П. Способ получения диолефинов. Реппе, Штейнхофер, Даумиллер (Verfahren zur Herstellung von Diolefinen. R e p p e W a l t e r, S t e i n h o f e r A d o l f, D a u m i l l e r G ü n t h e r [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 899350, 10.12.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3483 (нем.)]

Способ состоит в парофазном отщеплении воды при повышенной т-ре от диолов, содержащих $\geqslant 4$ атомов C в смеси с водяным паром в присутствии соответствующих катализаторов (см. герм. пат. 578994 и 610371) и рециркулируемого парообразного тетрагидрофурана. Из 1,4- и 1,3-бутиленгликолей получают бутадиен; выход $> 90\%$. Добавки тетрагидрофурана подавляют образование побочных продуктов, повышают выход и удлиняют срок службы катализаторов. 2-Метилбутандиол-1,3 дает изопрен. Я. Кантор

13089 П. Каталитическая дегидратация гександиола в гексадиен. Хаммонд (Catalytic dehydration of a hexandiol to a hexadiene. H a m m o n d J o h n A. S.) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2715649, 16.08.55

$[(CH_3)_2C(OH)CH_2]_2$ дегидратируют в $[(CH_3)_2C{=}CH]_2$ пропусканием паров над катализатором, приготовленным обработкой Al_2O_3 ортофосфорной к-той (I) (5—10% I от веса Al_2O_3) и нагреванием при 200—300°. Приведена кривая зависимости конверсии от содержания I в катализаторе (при 10% I конверсия составляет 10%).

Ю. Голынец

13090 П. Процесс и катализатор для производства хлористого метилена. Томас, Хайндли (Process and catalyst for methylene chloride production. T h o m a s E d w a r d B o a d e n, H i n d l e s F r a n k) [British Celanese Ltd.]. Пат. США 2715146, 9.08.55

CH_2Cl_2 получают пропусканием CH_3Cl и Cl_2 в жидкую S_2Cl_2 при 65—75°; при этом образуется небольшое кол-во полихлорированных продуктов. В. Смит

13091 П. Способ получения дифтортрихлорэтана. Шмидт, Тейх (Verfahren zur Herstellung von Difluortrichloräthan. S m i d t J ü r g e n, T e i c h H o r s t) [Wacker-Chemie G.m.b.H.]. Пат. ФРГ 931465 8.08.55

Дифтортрихлорэтан получают действием HF под давлением на пентахлорэтан в присутствии катализаторов ($AsCl_3$ и (или) AsF_3), причем жидкую фазу нагревают до 240°, а паровую до 140°, до тех пор, пока не образуется монофтортетрахлорэтан, после чего с целью дальнейшего фторирования смесь нагревают еще на 20°. В автоклав емк. 5 *л* помещают 1600 *г* пентахлорэтана, 800 *г* HF, 100 *г* $AsCl_3$ и 100 *г* AsF_3. Т-ру жидкости постепенно доводят до 240°, в то время как т-ра паровой фазы не должна превышать 140°. Через 17 час. давление

равно 15 *ати*. Затем т-ру жидкости повышают до 265° и продолжают фторирование, так что спустя ~21 час (считая с начала процесса) давление составляет 110 *ати*. После спуска давления получают 1600 *г* конденсата состоящего из 94% 1,1-дифтор-1,2,2-трихлорэтана и 6% недофторированных и высокофторированных продуктов. Б. Дяткин

13092 П. Получение фористого винила и 1,1-дифторэтана. Скайлс (Preparation of vinyl fluoride and 1,1-difluorethane and catalyst therefor. Skiles Benjamin F.) [E. I. du Pont de Nemours and Co]. Пат. США 2716143, 23.08.55

Указанные в-ва получают пропусканием газообразной смеси HF и C_2H_2 (молярные соотношения реагентов 2—5 : 1) над катализатором при 250—400° со скоростью 20—205 объемов C_2H_2 на 1 объем катализатора в 1 час. Катализатор получают пропусканием газообразной смеси HF и N_2 над слоем частиц $Al_2(SO_4)_3$ при 100—200° с такой скоростью, чтобы поглощение было полным и до тех пор пока HF не перестанет поглощаться, с последующим нагреванием указанного слоя при 250—400°. Л. Герман

13093 П. Получение 1,4-дихлорбутана и 4,4'-дихлордибутилового эфира. Крёпер (Herstellung von 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichlordibutyläther. Kröper Hugo) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 859884, 5.02.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 44, 7403 (нем.)]

1,4-дихлорбутан и 4,4'-дихлордибутиловый эфир получают нагреванием тетрагидрофурана с конц. водн. р-ром HCl при т-ре ≥110° и повышенном давлении в присутствии H_2SO_4 или других катализаторов присоединения HCl к олефинам таких, как хлориды Fe, Bi, Hg, Zn, J, активированный уголь или кизельгур. В. Смит

13094. П Способ получения дихлорпентана или дихлорбутана из соответствующих диолов и (или) циклических эфиров. Индест (Verfahren zur Herstellung von Dichlorpentan bzw. Dichlorbutan aus den entsprechenden Diolen und/oder den entsprechenden cyclischen Äthern. Indest Heinz) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 926186, 7.04.55

Дихлорпентан (I) или дихлорбутан получают по непрерывному способу р-цией соответствующих диолов и (или) циклич. простых эфиров с избытком водн. HCl конц-ией 200—350 *г/л* (преимущественно 250—290 *г/л*). Р-цию проводят при 60—100° (лучше 70—90°) при нормальном давлении, а также в присутствии 10—60% (лучше 30—60%) $ZnCl_2$ в качестве катализатора в водн. р-ре. Смесь 4,5 *кг* 36%-ной HCl, 4,5 *кг* безводн. $ZnCl_2$ и 3 *кг* пентандиола (II) нагревают 4 часа при 80—90°, пропуская HCl-газ, причем смесь разделяется на 2 слоя. Верхний слой, составляющий ~25—35% общего объема, содержащий в основном I и только небольшие кол-ва побочных продуктов, передают в колонну колбы для перегонки, из которой полученный I отгоняется, а образовавшийся дихлорамиловый эфир, который может содержать примесь I, остается в колбе, а затем возвращается в реакционный сосуд для дальнейшего взаимодействия. Нижний водн. слой, содержащий ~50% $ZnCl_2$ и 260—280 *г/л* HCl и растворенный II, а также образовавшийся тетрагидропиран (III), передают в другую колонну другой колбы для перегонки, причем отгоняющийся из колонны III вместе с небольшим кол-вом HCl возвращают в нижний слой реакционного сосуда; из колбы отгоняют 20%-ную HCl вместе с небольшим кол-вом I, который отделяют отстаиванием, а оставшийся в колбе водн. р-р, содержащий в основном $ZnCl_2$ и II, возвращают в реакционный сосуд. Конц-ию HCl в реакционном сосуде поддерживают на уровне 260—280 *г/л* непрерывным введением HCl-газа. Приливанием II (для пополнения прореагировавшего кол-ва II) в реакционный сосуд процесс осуществляют непрерывно; получают 200—400 *г/час* I, выход 97,5%. Аналогично при применении 4,5 *кг* 25%-ной HCl, 4,5 *кг* безводн. $ZnCl_2$, 10 *г* KJ и 3 *кг* III получают I, выход ~98%; при применении тетрагидрофурана получают 1,4-дихлорбутан, выход 98%. Приведена схема прибора. В. Уфимцев

13095 П. Способ получения кислородсодержащих соединений. Пистор, Кёльш, Эккерт (Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen. Pistor Hans Joachim, Kölsch Walter, Eckert Ernst) [Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m.b.H.]. Пат. ФРГ 921935, 7.01.55

Кислородсодержащие соединения получают р-цией олефиновых углеводородов, газообразных при нормальных условиях, с CO и H_2 при нагревании под давлением в присутствии растворенных Co-соединений с тем отличием, что р-цию проводят непрерывно в вертикальной колонне (К), не содержащей твердого катализатора и работающей под высоким давлением. Реакционная жидкость в К находится на постоянном уровне, в нижнюю часть К вводят олефин и синтез-газ, к р-ру прибавляют Co-соединение, а из нижней части К выводят кол-во жидкости, соответствующее кол-ву образующихся продуктов. В К емк. 6 об. ч. в течение 24 час. вводят 72,6 об. ч. жидкого пропилена, 88000 об. ч. синтез-газа (1 : 1) и 5 об. ч. р-ра Co-нафтената в *н*-бутиловом спирте (катализатор; содержание Co 2%), кол-во отходящих газов 40000 об. ч. при нормальных условиях, т-ра 220°, давл. 300 *ат*. Отходящие газы не содержат пропилена. Получают 81,4 об. ч. первичного продукта с карбонильным числом 625, который без дальнейшей обработки гидрируют при 160°/300 *ат* с образованием смеси *н*- и *изо*-C_4H_9OH. Приведена технологич. схема. В. Уфимцев

13096. П. Способ получения кислородсодержащих соединений. Гемасмер, Берг (Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen. Gemaßmer Alois, Berg Otto) [Chemische Verwertungsges. Oberhausen m.b.H.]. Пат. ФРГ 919226, 18.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 36, 8494 (нем.)]

Способ состоит в обработке олефинов смесью CO и H_2 при повышенных т-ре и давлении в присутствии Co-катализатора и отличается тем, что образование карбонила Co из катализатора во время присоединения CO и H_2 к двойным связям олефина доведено до минимума благодаря созданию большой поверхности соприкосновения между жидкостью и газом, напр., путем применения турбинной мешалки или путем разбрызгивания, распыления или стекания жидкости (в смеси с катализатором) по стенкам реакционной камеры. Предпочтительно низкое содержание CO в синтез-газе (<20%). Я. Кантор

13097 П. Способ получения кислородсодержащих органических соединений. Хейбшоу, Гич, Рей (Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen. Habeshaw John, Geach Charles John, Rae Robin William) [The British Petroleum Co. Ltd.]. Пат. ФРГ 937890, 19.01.56

Кислородсодержащие органич. в-ва получают р-цией материалов, включающих один или несколько C_{6-9}-моноолефинов, с CO и H_2 в условиях оксосинтеза. Р-цию проводят без прибавления (до или во время р-ции) металлич. Co или его твердых соединений, в присутствии специально приготовленного катализатора, напр. Co-карбонила (I) или Co-карбонилгидрида, с применением в качестве исходного материала продуктов полимеризации пропилена или бензиновой фракции (преимуще-

ственно с т. кип. 50—130°), полученной перегонкой сланцевого масла или продуктов крекинга высококипящих фракций каменноугольного дегтя (напр., газойля, парафин-дистиллата и других парафинов); полученные продукты оксореакции, содержащие C_{7-10}-альдегиды, гидрируют полностью или частично с образованием спиртов. В частности указано: а) применение в качестве исходного материала фракции смешанных полимеров пропилена с т. кип. 30—510° (преимущественно 50—120°); б) газообразные продукты оксосинтеза отделяют от жидких продуктов, разлагают содержащиеся в последних I или Co-карбонилгидрид, и жидкость, содержащую твердый Co, перегоняют, выделяя фракцию с т. кип. ~120°, которую возвращают в процесс на стадию оксореакции; в) обессеривают бензиновую фракцию, полученную крекингом парафин-дистиллата или газойля, или фракцию, полученную экстрактивной дистилляцией и содержащую ароматич. соединения, после чего полученную очищ. фракцию, содержащую моноолефины или ароматич. соединения, подвергают оксореакции; г) бензиновую фракцию, полученную каталитич. крекингом газойля или парафин-дистиллата и содержащую толуол, подвергают оксореакции и после гидрирования части или всего полученного альдегида до спирта оставшийся неизменным толуол выделяют. 320 *г* фракции продуктов полимеризации пропилена с т. кип. 50—120°, содержащей 50% гексенов (в основном 2-метилпентен-2, *цис*-и *транс*-3-метилпентены-2, а также 4-метилпентен-2 и 2-метилпентен-1) и 0,25 *г/л* Co в форме I, вводят в автоклав с 80 *л* CO и 95 *л* H_2 и нагревают 2,5 часа при 148° и 209 *ат*. Полученный продукт, содержащий 47,5% альдегидов (считая на C_7-альдегиды), перегоняют и непрореагировавшие олефины (фракция с т. кип. >120°) подвергают повторной оксореакции в течение 3,5 часа при 150° и 211 *ат* в присутствии 0,27 *г/л* Co в форме I, получаемый продукт содержит 45% альдегидов (считая на C_7-альдегиды). Полученные альдегиды после отделения от углеводородов гидрируют при 140—160° и 120 *ат* в присутствии Ni-катализатора, получают спирты с 7—8 атомами C, выход 80—85%, считая на исходную смесь альдегидов. Регенерированные олефины могут быть возвращены в процесс. Приведены еще 5 примеров и технологич. схема. В. Уфимцев

13098 П. Способ обезвоживания спиртов с помощью гликолей. Беклунд (Förfaringssätt vid avvattning av alkohol med tillhjälp av glykol. Baecklund G.) [AB Kemisk-Teknisk Apparatur]. Швед. пат. 148544, 25.01.55

Спирты обезвоживают с помощью гликолей (I) перегонкой на колонне; перед повторным использованием I освобождают от поглощенной воды. Способ отличается тем, что обезвоживание как спиртов, так и I производят в аппаратуре, поверхность которой (по крайней мере соприкасающаяся с I при высокой т-ре) сделана из легированной стали, обладающей повышенной устойчивостью против хим. коррозии. Сталь может содержать от 0 до 10% Cu. Л. Крюкова

13099 П. Способ производства карбинолов ряда ацетилена. Цельтнер, Генас (Process for manufacturing carbinols having an acetylenic function. Zeltner Joseph, Genas Michailas) [Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camarque, Fabrique Réunies de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse). Канад. пат. 505526, 31.08.54

Карбинолы ряда ацетилена получают р-цией ацетиленового соединения (I) и в-ва, содержащего карбонильную группу, в присутствии твердого KOH и р-рителей, которыми служат ацетали, причем вначале готовят смесь KOH и р-рителя, затем вводят в нее часть I и только потом начинают добавлять карбонилсодержащее соединение. И. Шалавина

13100 П. Производство многоатомных спиртов. Хамблет (Production of polyhydric alcohols. Hamblet Clement H.) [E. I. du Pont. de Nemours and Co.]. Канад. пат. 516096, 30.08.55

Циклогексан, циклогексанол или циклогексанон окисляют O_2 или HNO_3 при 50—175° в жидкой фазе. Остаток после выделения адипиновой к-ты из продукта окисления нагревают при 80—250° со спиртом, не добавляя катализатора этерификации. Образовавшуюся смесь сложных эфиров подвергают гидрированию при 175—325° и повышенном давлении в присутствии катализатора — Cu-хромита или смеси восстановленных окислов Cu и Zn (гидрирование можно проводить непрерывно в присутствии фиксированного каталитич. слоя, состоящего из восстановленных окисей Cu и Zn). Получаемые многоатомные спирты выделяют из реакционной массы. И. Шалавина

13101 П. Производство простых эфиров реакцией оксисоединений, окиси углерода и водорода. Грешам (Ethers produced by reacting hydroxy compounds, carbon monoxide and hydrogen. Gresham William F.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 516932, 27.09.55

Органические O-содержащие в-ва получают р-цией спирта, CO и H_2 (соотношение последних реагентов 3 : 1—1 : 3) при 100—350° и 1000—5000 *ат* в присутствии Co-содержащего катализатора. Р-цию проводят в автоклаве. Из образующейся смеси выделяют продукт р-ции. Действием CO и H_2 на CH_3OH в указанных условиях в присутствии катализатора—соли Co (напр., Co-ацетата), растворенной в CH_3OH, получают монометиловые эфиры пропиленгликоля. И. Шалавина

13102 П. Стабилизация простых эфиров. Маллинкродт, Руле (Ether preservation. Mallinckrodt Edward, Jr, Ruehle Archie E.) [Mallinckrodt Chemical Works]. Пат. США 2720544, 2720545, 11.10.55

Для стабилизации простых эфиров к ним добавляют дитизон, Cu(2+), Pb- или Sn(2+)-дитизонат (пат. 2720544), а также купферрон и его Co(2+)-, Cu(2+)-, Pb-, Ni(2+)-или Sn(4+)-комплексы (пат.2720545). В.Уфимцев

13103 П. Окисление олефинов в окиси олефинов (Oxidation of olefines) [Chempatents Inc.]. Австрал. пат. 166901, 23.02.56

Окиси олефинов получают газофазным окислением олефинов O_2 в присутствии Ag-катализатора при 220—350°, времени контакта 1—6 сек. Превращение олефина за проход 23—85% (ближе к нижнему пределу). Окись олефина отделяют, часть смеси газов отдувают на 2-ю стадию, остаток возвращают в цикл. На 2-й стадии к газам добавляют O_2. При 220—350°, времени контакта 1—6 сек., в присутствии Ag-катализатора превращение олефина за проход 23—85% (ближе к верхнему пределу). Выход окиси олефина выше при более низкой степени превращения. Ю. Голынец

13104 П. Синтез кислородсодержащих органических соединений. Мерцуэйллер, Смит (Synthesis of oxygenated organic compounds. Mertzweiller Joseph K., Smith Warren M.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2725401, 29.11.55

Альдегиды получают с хорошими выходами действием CO + H_2 на олефины в присутствии жидкого карбонила Co. Способ состоит в том, что в 1-й реакционной зоне на металлич. Co в отсутствие олефина действует CO, в результате чего образуется жидкий карбонил Co, который вместе с олефином, CO и H_2 (конц-ия карбонила 0,1—0,3%) поступает во 2-ю реакционную зону, где происходит непрерывное окисление олефина и образование жидких соединений Co; из этой непрерывно действующей зоны продукты р-ции поступают в 3-ю зону с насадкой, где соединения Co разлагаются с обра-

зованием металлич. Co, отлагающегося на насадку, и откуда извлекают продукты окисления олефина. Периодически, после накопления на насадке в 3-й зоне достаточного кол-ва металлич. Co, процесс реверсируют: в 3-й зоне, куда направляют струю CO, отложенный металлич. Co переходит в жидкий Co-карбонил, а в 1-й зоне происходит разложение соединений Co. Приведена технологич. схема. Я. Кантор

13105 П. Способ получения триформиата алюминия (Prosess for the preparation of aluminium triformate) [Soc. Normande de Produits Chimiques]. Англ.пат. 692903, 71.06.53

$(HCOO)_3Al$ (I) получают р-цией водн. р-ра $HCOOH$ с Al мылом водорастворимой карбоновой к-ты, содержащей $\geqslant 8$ атомов C. Конц-ия р-ра $HCOOH$ должна быть такой, чтобы получаемый р-р I был перенасыщен при т-ре $\sim 20°$. Выпадающий I отделяют от образующейся свободной карбоновой к-ты и высушивают. Al-мыло готовят обменным разложением водн. р-ра мыла щел. металла нерастворимой карбоновой к-ты и соли Al (сульфата или хлорида). Для приготовления мыла берут следующие к-ты и их смеси: каприловую, лауриновую, пальмитиновую, стеариновую, олеиновую, нафтеновые к-ты, а также пальмовое или кокосовое масла. Предпочтительно берут такую смесь к-т, чтобы получить мыло, плавящееся при $\sim 100°$. Для облегчения отмывания мыла понижают его т-ру плавления, что достигают добавлением к мылу с т. пл. $\sim 100°$ избытка к-ты. Напр., смесь жирных к-т, затвердевающую при 25°, нейтрализуют NaOH при 50°. При добавлении р-ра $Al_2(SO_4)_3$ образуется Al-мыло, которое отмывают и смешивают для понижения т-ры плавления с добавочным кол-вом жирной к-ты. При добавлении р-ра $HCOOH$ при 40° образуется р-р I (конц-ия 60—90%). Продукты р-ции образуют два слоя, из которых нижний, представляющий собой пересыщенный р-р тригидрата I, подают в кристаллизатор и высушивают, а верхний слой (весь или частично) используют для получения Al-мыла на следующей операции. М. Щекина

13106 П. Способ получения уксусной кислоты из окиси углерода и метилового спирта. Попп (Verfahren zur Herstellung von Essigsäure aus Kohlenoxyd und Methanol. Popp Bernhard). Пат. ФРГ 929128, 20.06.55

CH_3COOH получают из CH_3OH и CO при нагревании в присутствии катализаторов, причем р-цию проводят в камере с внутренними стенками из сплавов, содержащих Cr, Al, Si, а также немного других металлов (преимущественно, примерного состава (в ч.): Cr 4, Al 3, Si 1, Mn 0,5, Mo 0,5 и C $\sim$0,08 ч.) или фарфора, содержащего значительное кол-во SiO_2. Р-цию начинают при т-ре, выше необходимой для образования CH_3COOH (напр., $\sim$600—700°), а после некоторого времени снижают до т-ры, благоприятствующей образованию CH_3COOH (напр., $\sim$350—400°). В реакционную камеру, состоящую из вертикальных трубок из сплава (в ч.) Cr $\sim$4, Al $\sim$3, Si $\sim$1, Mn $\sim$0,5, Mo $\sim$0,5 и C $\sim$0,08, с электрич. обогревом, наполненную кусочками проволоки из того же сплава, при $\sim$400—450° снизу вверх пропускают нагретую до 350° газовую смесь из 5 вес. ч. CO и 1 вес. ч. CH_3OH с 10%-ным содержанием водяного пара со скоростью 10—30 *л/мин*. Одновременно противотоком впрыскивают $\sim$750 *г/час* H_3PO_4, нагретой до $\sim$350°, смачивая внутреннюю поверхность трубок и наполнитель. Стекающую вниз H_3PO_4 собирают и удаляют; отходящую газовую смесь охлаждают для отделения продуктов р-ции от CO, которую вводят обратно в процесс. Смесь продуктов р-ции из CH_3COOH, CH_3COOCH_3, воды и небольших кол-в побочных продуктов подвергают перегонке. Процесс можно проводить при нормальном и повышенном давлении. Применение указанных материалов для аппаратуры препятствует отложению угля на стенках, нарушающему нормальное течение процесса. Проведение р-ции в ее начале при $\sim$600—700° вызывает образование тонкого графитообразного слоя на стенках, препятствующего дальнейшему углеобразованию при последующем снижении т-ры до т-ры р-ции ($\sim$350—400°). В. Уфимцев

13107 П. Способ получения водных растворов глиоксиловой кислоты. Шпениг, Трим (Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Glyoxylsäurelösungen. Spänig Hermann, Triem Georg) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 933987, 06.10.55

Доп. к пат. ФРГ 932369 (см. РЖХим, 1956, 37135). Водн. р-ры глиоксиловой к-ты (I) получают обработкой водн. р-ров глиоксаля (II) окислами N и (или) 30—65%-ной HNO_3 по пат. ФРГ 932369 с тем отличием, что водн. р-р II вместе с 30—65%-ной HNO_3 непрерывно пропускают через систему труб, нагретых $>40°$ (90—110°), снабженную в большинстве мест соединения приспособлениями для понижения давления. Через реакционную трубу, состоящую из 4 отрезков (длина каждого 1 *м*, диам. 40 *мм*), обогреваемую паровой рубашкой до т-ры $\sim$100° и соединенную с приспособлениями для удаления нитрозных газов и паров воды, пропускают в 1 час 5350 *г* HNO_3, уд. в. 1,27, и 6100 *г* 30%-ного водн. р-ра II; выходящий реакционный р-р охлаждают до т-ры $\sim$10° и отфильтровывают небольшое кол-во щавелевой к-ты. Получают 5100 *г* в 1 час 32,6%-ного р-ра I. Приведена схема аппарата В. Уфимцев

13108 П. Способ выделения адипиновой кислоты. Хамблет, Джи (Adipic acid recovery process. Hamblet Clement H., Gee Robert E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2713067, 12.07.55

Адипиновую к-ту (I), полученную окислением HNO_3 реакционной смеси, образующейся при окислении циклопарафинов воздухом, выделяют кристаллизацией части ее из реакционной массы, затем уменьшают конц-ию HNO_3 в маточном р-ре, полученном от вышеуказанной кристаллизации, и кристаллизуют I из маточного р-ра, содержащего разб. HNO_3. И. Шалавина

13109 П. Способ получения эфиров карбоновых кислот. Крёпер, Кутепов, Хухлер, Кёльш, Химмеле (Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuereestern. Kröper Hugo, Kutepow Nikolaus V., Huchler Otto, Kölsch Walter, Himmele Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 920244, 18.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 25, 5996 (нем.)]

Способ получения сложных эфиров р-цией олефинов с CO и спиртами при 150—300° и давл. >50 *ат* (100—300 *ат*) в присутствии карбонилобразующих металлов или их соединений отличается тем, что р-цию проводят в присутствии воды или карбоновых к-т, особенно тех, которые дают требуемые эфиры. 4 вес. ч. C_4H_9OH, 1 вес. ч. H_5C_2COOH и 5 вес. ч. Ni-карбонила нагревают во вращающемся автоклаве под давлением C_2H_4 и CO 200 *ат* и 240° до насыщения. Получают при 100%-ном превращении C_4H_9OH смесь из 71,8% $H_5C_2COOC_4H_9$, 16% $H_5C_2COOC_4H_9$ и 12,2% $(H_5C_2CO)_2O$. В. Смит

13110 П. Регенерация катализатора синтеза винилацетата. Вайнинг (Regeneration of vinyl acetate catalyst. Vining William H.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2715140, 9.08.55

При получении винилацетата р-цией C_2H_2 и паров CH_3COOH катализатор (активированный древесный уголь, пропитанный Zn-ацетатом) регенерируют пропусканием перегретого пара при 400—900° и последующей обработкой CH_3COOH. В. Смит

13111 П. Дегидратация сложных эфиров оксикислот жирного ряда. Ханн (Process for dehydrating esters of hydroxy fatty acids. Hunn James V.)

[The Sherwin-Williams Co.]. Канад. пат. 511269, 22.03.55

Сложные эфиры высших оксикислот жирного ряда с низшими спиртами дегидратируют, перегревая эфир до т-ры выше критич. (по крайней мере до 260°) в отсутствие в-в, образующих в этих условиях кислые или щел. в-ва, и добавляя к перегретому эфиру катализатор дегидратации, напр. в виде конц. р-ра в р-рителе, которым может быть исходный эфир. Ю. Гольнец

13112 П. Получение эфиров α,β-дихлорпропионовой кислоты (Preparation of α,β-dichlorpropionic acid esters) [General Aniline & Film Corp.], Англ. пат. 739746, 2.11.55

Эфиры α,β-дихлорпропионовой к-ты получают хлорированием соответствующих акриловых эфиров в присутствии 1—10% слабого N-содержащего основания, напр. пиридина или хинолина. Могут присутствовать также и ингибиторы полимеризации. При хлорировании метилового эфира акриловой к-ты в присутствии пиридина и небольшого кол-ва гидрохинона получают метиловый эфир α,β-дихлорпропионовой к-ты. Дегидрохлорированием полученного продукта получают метиловый эфир α-хлоракриловой к-ты. Для р-ции можно применять другие эфиры моно-, ди- и трехатомных спиртов, алициклич., ароматич. и гетероциклич. спиртов; получаемые продукты являются насыщ. хлоралкильными эфирами. В качестве оснований можно применять пиколины, хинолины, а также азотистые гетероциклич. соединения, содержащие O и S. В. Красева

13113 П. Способ получения метилового эфира 3-кетопимелиновой кислоты. Натта, Пино (Verfahren zur Herstellung von Methylestern der 3-Ketopimelinsäure. Natta G., Pino P.) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G. (Gampel)]. Швейц. пат. 300938, 1.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 20, 4697—4698 (нем.)]

Метиловый эфир 3-кетопимелиновой к-ты (I) получают из C_2H_2 и CO в среде CH_3OH в присутствии скелетного Co при 200—250 *ат* и 85° Т. кип. I 150—170°/15 *мм*. Б. Фабричный

13114 П. Способ получения эфиров 12-кетостеариновой кислоты (Procédé de fabrication des esters de l'acide 12-cétostéarique) [Soc. Organico]. Франц. пат. 1043797, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 17, 3965 (нем.)]

Эфир рицинолевой к-ты нагревают с Cu-катализаторами, содержащими невосстанавливаемую окись металла III, IV или V группы (напр. окись Al, Th, Zr или Cr). 32 *г* Th $(NO_3)_3$ смешивают с 16,2 *г* $Cu(NO_3)_2$ (оба в виде 10%-ного р-ра) и добавляют 122 *мл* KOH (100 *г* KOH на 1 *л*). Промытый и высушенный катализатор восстанавливают в автоклаве H_2 при 250°. Затем в автоклав добавляют 250 *г* 90%-ного метилового эфира рицинолевой к-ты и 3 часа поддерживают т-ру 250—275° при 2—3 *ат*. Получают 245 *г* 12-кетостеариновой к-ты, т. пл. 41°. В качестве катализатора можно применить восстановленный Cu-хромит. Б. Дяткин

13115 П. Способ получения моно- и диалкилформамидов. Итикава, Сига, Сюдо (モノ或はヂアルキルフオルムアミドの製造法. 市川正, 志賀謙, 主藤太郎) [新日本窒素肥料株式會社, Син Нихон тиссо хирё кабусики найся]. Япон. пат. 8415, 21.12.54

Моно- или диалкилформамид получают нагреванием соответствующего моно- или диалкиламина, CO, спирта и алкоголята щел. металла (катализатор) при т-ре ⩽100° и 20—200 *ат*. В р-р 2,5 *г* Na в 50 *г* CH_3OH и 300 *г* $NH(CH_3)_2$, находящийся в автоклаве емк. 1 *л*, вводят при 20° CO до давл. 100 *ат*. В начале р-ции давление падает вследствие поглощения CO и поэтому расход CO пополняют; вследствие экзотермич. характера р-ции т-ра повышается до 40°, эту т-ру поддерживают еще ~3 часа. По охлаждении из автоклава удаляют газы и перегонкой жидкой части выделяют 450 *г* ~100%-ного диметилформамида, т. кип. 150—153°, выход 93%, считая на $NH(CH_3)_2$ или 90%, считая на CO. В р-р 2,5 *г* Na в 50 *г* CH_3OH и 300 *г* $NH(CH_3)_2$ вводят CO до давл. 30 *ат* и нагревают ~ 1 час. при 100°, получают 420 *г* диметилформамида; в р-р 2,5 *г* Na в 50 *г* безводн. C_2H_5OH и 300 *г* $NH_2C_2H_5$ вводят CO до давл. 50 *ат* и нагревают ~2 часа при 60°, получают 400 *г* этилформамида, т. кип. 195—199°. В. Уфимцев

13116 П. Способ получения амидов α, β-ненасыщенных кислот из амидов β-галоидкарбоновых кислот. Порре, Лейман (Verfahren zur Herstellung von α, β-ungesättigten Carbonsäureamiden aus β-Halogencarbonsäureamiden. Porret Daniel, Leumann Ernst) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 932964, 12.09.55

Амиды алифатич., аралифатич. или гетероциклоалифатич. β-хлор- или β-бромкарбоновых к-т, не содержащих в амидном радикале алифатически связанных галоидов, в частности амиды β-хлорпропионовой к-ты, обрабатывают (в чистом виде или не выделяя их из реакционных смесей) безводн. третичными алифатич. аминами, содержащими ⩾4 атомов C, предпочтительно с 4—9 атомами C [лучше всего $(C_2H_5)_3N$], возможно в присутствии безводн. органич. р-рителя (C_6H_5Cl, $C_6H_4Cl_2$, ксилолы, бензин), при 100—180°, предпочтительно при 130—140°. В случае получения легко полимеризующихся амидов р-цию целесообразно проводить в присутствии небольших кол-в ингибитора полимеризации, напр. S, Cu-порошка или гидрохинона. Способ особенно пригоден для получения акриламидов, в частности легкорастворимых в воде низкомолекулярных акриламидов. 100 ч. N, N-диметил-β-хлорпропионамида и 0,5 ч. Cu-порошка нагревают при перемешивании до 130—140°, добавляют по каплям (не слишком медленно) 75 ч. $(C_2H_5)_3N$, спустя 1 час. охлаждают, отфильтровывают осадок $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$, который промывают эфиром. От фильтрата отгоняют эфир, остаток перегоняют и получают с хорошим выходом N,N-диметилакриламид, т. кип. 63—64°/0,5 *мм*. Аналогично получены N, N-диэтилакриламид, т. кип. 66—67°/0,2 *мм*; изопропилакриламид, т. пл. 59° (из петр. эф. + бзл.); *н*-бутилакриламид, т. кип. 106—108°/0,3 *мм*; пиперидилакриламид, т. кип. 93—94°/0,3 *мм*; N,N'-диэтилэтилендиаминакриламид, т. кип. 118—120°/0,4 *мм*; неочищ. N-метилакриланилид, т. пл. 73—75°; циклогексилакриламид, т. пл. 110—111° (из воды или водн. CH_3OH). Продукты находят применение в качестве компонентов полимеризации в пром-сти пластич. масс. Я. Кантор

13117 П. Производство гидразида малеиновой кислоты. (Manufacture of dihydropyridazinedione) [Genatosan, Ltd.]. Англ. пат. 739204, 26.10.55

1,2-Дигидропиридазиндион-3,6 (гидразид малеиновой к-ты) получают р-цией гидразингидрата (I) с избытком малеинового ангидрида (II) и (или) малеиновой к-ты (III) в водн. среде. Желательно применять в начале р-ции молекулярное отношение I к II и (или) III ~1 : 2. После р-ции продукт отфильтровывают; фильтрат можно нагревать с еще одним эквивалентом I и одним эквивалентом II и (или) III. Последующие фильтраты можно обрабатывать таким образом 4—5 раз. Если реагентом являются III, то к реакционной среде лучше прибавлять нейтр. водорастворимую металлич. соль, напр. NaCl. Приведены примеры. В. Красева

13118 П. Получение замещенных циангуанидинов. Редмон, Надь (Preparation of substituted cyanoguanidines. Redmon Bryan C., Nagy Daniel E.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 516685, 20.09.55

1-Замещ. 3-циангуанидины получают нагреванием при 75—115° эквивалентных кол-в дицианимида (I) или его металлич. соли с первичными или вторичными

аминами (чаще всего в виде их солей с к-тами) в среде воды, водорастворимого органич. р-рителя или их смеси. Р-цией I или его металлич. соли с солью *n*-хлоранилина и к-ты при 75—95° получают 1-*n*-хлорфенил-3-циангуанидин. 1,1'-декаметилен-*бис*-3,3'-циангуанидин синтезируют из I или его металлич. соли и соли декаметилендиамина с к-той при 50—125°.

И. Шалавина

13119 П. Способ получения аммонийных производных полинитроспиртов. Шенк, Веттерхольм (Sätt att framställa ammoniakderivat av polynitroalkoholer. Schenck R., Wetterholm G. A.) [Nitroglycerin A. B.]. Швед. пат. 148217, 28.12.54

Полинитроспирты, содержащие нитрогруппы, находящиеся при одном и том же атоме C, и имеющие одну или несколько OH-групп, соединенных с атомом C, смежным с атомом C, связанным с нитрогруппами, вводят в р-цию с NH_3 или его производным, содержащим при атоме N способный к замещению атом H. Р-цию проводят в присутствии растворителя. М. Нагорский

13120 П. Соли оксиалкилированных жирных аминов с трифторуксусной кислотой. Честер (Oxyalkylated fatty amine salts of trifluoroacetic acid. Chester Allan E.) [Poor & Co.]. Пат. США 2725395, 29.11.55

Соли F_3CCOOH и оксиалкилированных жирных аминов, содержащих ⩾4 оксиалкиленовых групп (оксиэтиленовых или оксипропиленовых) и 8—60 атомов C в алифатич. цепи, проявляют катионную активность и устойчивы в кислых р-рах. И. Шалавина

13121 П. Очистка этаноламинов. Полсен (Purification of ethanolamines. Paulsen Henry C.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2716136, 23.08.55

В способ регенерации отработанного водн. р-ра соли моно- или диэтаноламина с органич. к-той, содержащего в качестве примеси соответствующий свободный амин (конц-ия р-ра соли амина ⩾12%, считая на основание), вводится улучшение, заключающееся в смешении р-ра с гидроокисью щел.-зем. металла, напр. $Ca(OH)_2$, взятой в избытке относительно присутствующей соли амина, и нагревании смеси до 82—121° для превращения соли амина с органич. к-той в органич. соль щел.-зем. металла и свободный амин. После этого прибавляют 1—2 объема *изо*-C_3H_7OH (I) на 1 объем р-ра для осаждения органич. соли щел.-зем. металла, а затем отделяют ее от фильтрата, содержащего в основном воду, свободный амин и I, после этого перегонкой фильтрата отделяют I от водн. р-ра амина. Приведена технологич. схема. В. Уфимцев

13122 П. Диамины и их соли. Либерман (Diamines and salts thereof. Lieberman Samuel V.) [American Home Products Corp.]. Канад. пат. 515668, 16.08.55

Реакцией алкилендиамина, содержащего 2—12 атомов C и имеющего незамещ. NH_2-группы, с водн. HCOOH при т-ре ниже т-ры кипения реагентов получают диформиат алкилендиамина, который выделяют в безводн. форме. Указанным способом из этилендиамина получают его диформиат. И. Шалавина

13123 П. Производство нитрилов. Копелин (Production of nitriles. Copelin Harry B.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2715137, 9.08.55

Нитрилы получают р-цией цианидов металлов с галоидалкилами, содержащими по крайней мере 1 атом галоида с атомным весом ⩾ 35 и несущими ⩽ 2 атомов галоида у одного атома C, причем хотя бы один из атомов галоида должен находиться не у третичного атома C. Р-цию проводят в жидкой реакционной смеси, содержащей первоначально ⩾ 40 вес.% по крайней мере одного N-диалкиламида муравьиной, уксусной или пропионовой к-т. N-алкильные радикалы этих N-диалкиламидов должны содержать ⩽ 2 атомов C каждый. В. Смит

13124 П. Каталитическое дегидратирование этиленциангидрина в акрилонитрил. Карпентер (Catalytic dehydration of ethylene cyanohydrin to acrylonitrile. Carpenter Erwin L.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 518186, 8.11.55

Жидкий этиленциангидрин пропускают через дегидратационную зону, нагреваемую до 170—210° и содержащую HCOONa (дегидратирующий агент) и измельченное твердое инертное в-во (Na_2SO_4, Al-сплав, NaH_2PO_4). Б. Фабричный

13125 П. Способ получения акрилонитрила. Поррет (Sätt vid framställning av akrylsyranitril ur bläsyra och acetylen i närvaro av en så kallad Nieuwlandkatalysator. Porret D.) [Ciba A.-G.). Швед. пат. 146681, 31.08.54

Акрилонитрил получают из HCN и C_2H_2 в присутствии так называемого катализатора Ньюлэнда, при этом образуются побочные продукты, загрязняющие катализатор и снижающие его эффективность. Способ отличается тем, что загрязненный катализатор вводят в контакт с органич. или минер. абсорбентом с твердой поверхностью, адсорбирующим примеси. Л. Крюкова

13126 П. Стабилизация акрилонитрила (Stabilization of acrylonitrile) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 708100, 28.04.54

Монобензиловый эфир гидрохинона в конц-ии 0,5—1000 вес. ч. на 1 млн. вес. ч. акрилонитрила можно использовать как ингибитор полимеризации при перегонке акрилонитрила, причем его можно вводить прямо в перегонные колонны. В. Смит

13127 П. Производство адиподинитрила. Крейн (Production of adiponitrile. Crane George B.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2715138, 9.08.55

При получении адиподинитрила (I) р-цией 1,4-дихлорбутана с NaCN в среде р-рителя, состоящего в основном из неочищ. I, к р-рителю для повышения выхода I и подавления побочных р-цией добавляют $CaCl_2$. В. Смит

13128 П. Способ получения симметричных соединений, содержащих CN-группу. Креспан (Symmetrical cyanocontaining compounds and their preparation. Krespan Carl George) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2717261, 6.05.54

Соединения общей ф-лы $R[C(CN)_2C(CN)_2]_nR$, где $n = 1$ или 2, R — органич. радикал, содержащий третичный атом C, связанный с N≡C-группой, получают р-цией 1-моля тетрацианэтилена с ⩾0,5 моля α,α'-азо-*бис*-нитрила, каждый из N-атомов азогруппы которого связан с третичным C, несущим N≡C-группу.

И. Шалавина

13129 П. Получение диацилцианидов (Preparation of diacyl cyanides) [Goodrich Co., B. F.]. Англ. пат. 738456, 12.10.55

Диацилцианиды получают р-цией ангидрида карбоновой к-ты с HCN в жидкой фазе в присутствии пиколина (катализатор). Катализатор можно растворить в ангидриде карбоновой к-ты, а затем пропускать в охлаждаемый р-р газообразный HCN; можно смешивать 3 компонента в автоклаве или пропускать смесь под давлением через трубку. Могут присутствовать инертные р-рители (C_6H_6, диоксан или $C_6H_5NO_2$). В общем применяют 0,01—5% катализатора. На 1 моль HCN лучше брать ~1,2—4 моля ангидрида. Обычно применяют т-ру ⩽100°, однако р-цию можно проводить и при т-ре —70°. 1-Ацетокси-1,1-дицианэтан получают из $(CH_3CO)_2O$ и HCN в присутствии α-, β- и γ-пиколинов. Приведены выходы продукта при использовании других катализаторов. В. Красева

13130 П. Способ получения органических диизоцианатов. Херуиц, Отен (Process for preparing organic diisocyanates. Hurwitz Melwin D., Auten Robert W.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2728787, 27.12.55

Органические диизоцианаты общей ф-лы OCNRNCO (R — 2-валентный, насыщ. алифатич. или алициклич. радикал, содержащий $\geqslant 4$ атомов C), в частности 1,8-диизоцианато-*п*-ментан, получают дегидрогалоидированием в-в общей ф-лы HCON(X)RN(X)COH, (X — Cl или Br) в присутствии третичного амина. Л. Герман

13131 П. Способ получения хлоруретанов. (Verfahren zur Herstellung von Chlorurethanen) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Австр. пат. 180062, 10.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 17, 3965 (нем.)]

Хлоруретаны, в данном случае совместно с диуретанами, получают действием ClCN на соединения, содержащие по крайней мере 2 спиртовых OH-группы, напр. на многоатомные спирты, в частности бутиленгликоль. Р-цию можно проводить с расплавленным многоатомным спиртом. ClCN и бутиленгликоль дают 1-хлорбутил-4-уретан, пентаэритрит и ClCN образуют дихлордиуретан ф-лы $H_2NCOOCH_2C(CH_2Cl)_2CH_2OOCNH_2$, который дает с альдегидами затвердевающие смолы с высокой т-рой размягчения. Б. Дяткин

13132 П. Способ получения *бис*-(β-оксиалкил)-полисульфидов. Шпильбергер (Verfahren zur Herstellung von Bis-(β-oxyalkyl)-polysulfiden. Spielberger Georg) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 918927, 7.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 20, 4695 (нем.)]

Окиси 1,2-алкиленов конденсируют со щел. или щел.-зем. полисульфидами в водн. р-ре в присутствии S в качестве катализатора, а также в присутствии смачивающих в-в по схеме: $12Na_2S_4 + 42S + 68CH_2CH_2O +$ $+ 35\,H_2O - 34\,S_2(CH_2CH_2OH)_2 + 11Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH$. Так, $Na_2S \cdot 9H_2O$ и окись этилена в присутствии S, Na-дибутилнафталинсульфоната и воды дают при 70—80° диоксидиэтилполисульфид, а восстановление $S_{7,35}$ $(CH_2CH_2OH)_2$ амальгамой Na дает оксиэтилмеркаптан + H_2S. Я. Кантор

13133 П. Способ производства оксиалкансульфокислот и их солей (Procédé de fabrication d'acides oxyalcanesulfoniques ou de leurs sels) [Bohme Fettchemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1102301, 19.10.55 [Teintex, 1956, **21**, № 5, 433 (франц.)]

Алифатические ненасыщ. спирты, содержащие >3 атомов C (предпочтительно в виде р-ра в низшем спирте), обрабатывают нейтр. или слегка щел. р-ром сульфита щел. металла или NH_4 (предпочтительно в 20—60%-ном избытке) в присутствии O_2 или выделяющих его соединений, напр. в присутствии перекиси, равномерно распределенной в реакционной смеси. Я. Кантор

13134 П. Получение фосфорсодержащих органических соединений. Стайлс, Раст (Preparation of phosphorus-containing organic compounds. Stiles Alan R., Rust Frederick F.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2724718, 22.11.55

Органические соединения, содержащие группировку атомов CCP → O, получают р-цией P-содержащих соединений, которые имеют группировку атомов HP → O в качестве единственной реакционноспособной группировки, с ненасыщ. органич. соединениями, содержащими 2 атома C, связанных олефиновой связью, подвергая смесь указанных реагентов воздействию свободных радикалов в качестве инициаторов р-ции. В. Уфимцев

13135 П. Способ получения диалкилтионохлорфосфатов. Той, Мак-Доналд (Method of preparing dialkyl thionochlorophosphates. Toy Arthur Dock Fon, McDonald Guy A.) [Victor Chemical Works]. Пат. США 2715136, 9.08.55

Метод одновременного получения диалкилтионохлорфосфата и тиофосфорилхлорида состоит в р-ции PCl_5 с солями щел. металлов диалкилтионотиолфосфорной к-ты или самой к-той в летучем инертном жидком разбавителе с последующим удалением хлорида металла или HCl и отгонкой разбавителя и тиофосфорилхлорида от диалкилтионохлорфосфата. В. Смит

13136 П. Гидрирование галоидсиланов. Уагнер, Эриксон (Hydrogenation of halogenosilanes. Wagner George H., Erickson Charles E.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канад. пат. 515100, 26.07.55

$SiCl_4$ и алкилтрихлорсиланы гидрируют пропусканием смеси паров одного из них с H_2 над хорошо измельченным Si в комбинации с металлом, катализирующим процесс (Cu, Ni). Р-цию проводят при т-ре $\geqslant 400°$; получают продукты, в которых по крайней мере 1 атом Cl исходных в-в замещен на атом H. $SiCl_4$ гидрируют над ферросилицием, содержащим 75—97% Si, при т-ре $\geqslant 400°$ и повышенном давлении; алкилтрихлорсилан гидрируют при 400—525° и 35 *ат* над сплавом Cu и Si (содержание Si $\geqslant 30\%$). И. Шалавина

13137 П. Продукты реакции гликолей и винилтрихлорсилана. Брукс, Эварт (Reaction products of glycols and vinyl trichlorosilane. Brooks Marvin C., Ewart Roswell H.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2715135, 9.08.55

Патентуются продукты, являющиеся при обычных т-рах подвижными жидкостями, получаемые р-цией. алифатич. двухатомного спирта с винилтрихлорсиланом. Р-ция идет с отщеплением HCl, молярное соотношение OH-групп, имеющихся в гликоле, к атомам Cl в винилтрихлорсилане должно быть > 1,3 : 1. В. Смит

13138 П. Кремнийорганические вещества, обладающие водоотталкивающими свойствами. Клапсейдл (Waterproofing agents. Clapsadle Leo J.) [Union Carbide Canada Ltd.]. Канад. пат. 512358, 26.04.55

Указанные в-ва получают р-цией в-в общей ф-лы $R_mSi(OR')_{4-m}$ при нагревании с в-вом общей ф-лы HOR'' (R и R′ — алкил; R″ — алкил, содержащий по крайней мере одну аминогруппу; $m = 1$ или 2). В частности указано: а) р-ция в-ва ф-лы $RSi(OC_2H_5)_3$ с алкилоламином; б) получение в-ва ф-лы $C_5H_{11}Si(OC_2H_5)_2OC_2H_4NHC_2H_4NH_2$ р-цией амилтриэтоксисилана с оксиэтилэтилендиамином и в) получение в-в общей ф-лы $R_nSi(OR')_p(OC_2H_4NH_2)_{4-n-p}$ (n и $p \leqslant 2$; $n + p \leqslant 3$) р-цией алкилалкоксисилана с моноэтаноламином. В. Уфимцев

13139 П. Синтез замещенных циклооктатетраенов. Коп, Кинтер (Synthesis of substituted cyclooctatetraenes. Cope Arthur C., Kinter Mark R.) [United States Secretary of the Navy]. Пат. США 2715147, 9.08.55

Фенилциклооктатетраен (I) получают нагреванием циклооктатетраена в инертной атмосфере с р-ром C_6H_5Li или C_6H_5Na с последующим гидролизом смеси I и металлоорганич. комплексов и отделением I от других продуктов р-ции. В. Смит

13140 П. Обработка Δ^3-тетрагидробензальдегида (Treatment of Δ^3-tetrahydrobenzaldehyde) [Distillers Co., Ltd.]. Англ. пат. 711424, 30.06.54

Гликоль (I) ф-лы $CH_2CH_2CH{=}CHCH_2CHCH(OH)$-$C(CH_2OH)CH_2CH_2CH{=}CHCH_2$ и Δ^3-тетрагидробензойную к-ту (II) получают обработкой Δ^3-тетрагидробензальдегида или его жидкого тримера водн. или спирт. р-ром щел. соединения щел. или щел.-зем. металла в жидкой фазе при т-ре <200°. Процесс может далее

привести к образованию Δ^1-тетрагидробензойной к-ты, а при более высокой т-ре I разлагается на Δ^3-тетрагидробензиловый спирт и II или до пимелиновой к-ты. При кипячении Δ^3-тетрагидробензальдегида с водн. р-ром NaOH выделены (после нейтр-ции) I, II и немного Δ^3-тетрагидробензилового спирта; нагревание I в автоклаве с NaOH дает пимелиновую к-ту и II. В качестве щел. агентов приведены Na_2CO_3, KOH, $Ca(OH)_2$, Na_3PO_4 и Na-алкоголяты. В. Смит

13141 П. **Способ получения ненасыщенных алициклических производных 2-метилбутаналя. Инхоффен** (Process for the preparation of unsaturated alicyclic 2-methylbutanal compounds. Inhoffen Hans Herloff) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2705728, 5.04.55

Соединения общей ф-лы $(H_3C)_2CCH_2CH_2CH_2CH(CH_3)C(OH)CH{=}C(CH_3)(OH)CH_2OR$ или $(H_3C)_2CCH_2CH_2CH_2CH(CH_3)C(OH)CH{=}CHC(CH_3){=}CHOR$, где R — низший алкил, подвергают дегидратации. Кислотным расщеплением продукта дегидратации получают ненасыщ. альдегид, имеющий тот же углеродный скелет, что и исходное в-во, но 2 двойных связи. Нагреванием 1-метокси-2-окси-2-метил-4-(1′-окси-2′, 6′, 6′-триметилциклогексил)-бутилена-3 в сильнокислой среде получают соответствующий ненасыщ. альдегид, имеющий 2 двойные связи. УФ-максимум альдегида ~294 $m\mu$, УФ-минимум ~245 $m\mu$. Б. Мерков

13142 П. **Способ получения железодициклопентадиенила и продуктов его замещения** (Procédé de préparation du fer dicyclopentadiényle et de ses produits de substitution) [«Shell» Refining & Marketing Co. Ltd.]. Франц. пат. 1090321, 29.03.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 551 (франц.)]

Соединения общей ф-лы RMgX или RY (R — замещ. или незамещ. циклопентадиенил, X — Cl, Br или J, а Y — щел. металл) нагревают с безводн. Fe^{2+}-галогенидом в инертном р-рителе [C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$]. Я. Кантор

13143 П. **Способ предотвращения самоконденсации хлористого бензила. Нарита** (鹽化ベンヂルの縮合防止法. 成田正二) [呉羽化學工業株式會社, Курэха кагаку коче кабусики кайся]. Япон. пат. 6469, 18.09.55

$C_6H_5CH_2Cl$ предохраняют от самоконденсации при хранении добавлением небольших кол-в глицерина. $C_6H_5CH_2Cl$ с добавкой 0,1% глицерина сохраняется без изменения в железной таре в течение 6 мес. и в жестяной таре в течение 3 летних месяцев. К 500 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ прибавляют 5 *г* глицерина и 5 *г* Fe-стружки, сохраняют в склянке в течение 4 мес. при 20°, жидкость остается бесцветной и 96% ее перегоняется в пределах 176—183°. В. Уфимцев

13144 П. **Непрерывный способ получения фенола из соответствующей сульфокислоты. Лок** (Kontinuerligt förfarande för framställning av fenol ur motsvarande sulfonsyra genom upphettning av en blandning av ett salt av sulfonsyran och en jordalkalihydroxid och efterföljande utvinning av fenol ur den bildade reaktionsprodukten. Lock J. J.) [De Direkctie van de Staatsmijnen in Limburg, handelend voor en namens den Staat der Nederlanden]. Швед. пат. 149549, 12.04.55

Фенол получают из соответствующей сульфокислоты нагреванием смеси соли сульфокислоты и гидроокиси щел.-зем. металла с последующим выделением фенола из продуктов р-ции. Способ отличается тем, что через псевдоожиженную смесь реагентов пропускают снизу вверх нагретый инертный газ или водяной пар, р-ция проходит при 400—420°. В процессе р-ции реагирующие в-ва непрерывно вводят в верхнюю часть аппарата, продукты р-ции выводят из его нижней части. Приведена схема аппарата. Л. Крюкова

13145 П. **Способ получения *трет*-октилфенола. Фут** (Process for making tertiaryoctylphenol. Foote John K.) [California Research Corp.]. Пат. США 2732408, 24.01.56

трет-Октилфенол получают р-цией безводн. фенола (I) с практически безводн. диизобутиленом при т-ре ~30—90° (~75—85°) в присутствии активированной к-той глины, содержащей 0,6—5% (1—2%) воды, которую предварительно удаляют азеотропной отгонкой с толуолом (II). Р-цию можно проводить также в присутствии II. Активированную к-той глину сушат при 100—160° для уменьшения содержания влаги до 0,5—5% (1—2%), высушенную глину в кол-ве 5—40% (лучше 10—20%) от веса I, загружают в II и азеотропной перегонкой отгоняют воду, прибавляют сухой технич. I и диизобутилен в молярном соотношении 1 : 1 (лучше 2: 1) при 30—90° и 3—4 часа выдерживают, размешивая при этой т-ре, до окончания р-ции. Катализатор отфильтровывают и перегонкой выделяют *трет*-октилфенол, выход 75—85%. Приведена технологич. схема. В. Уфимцев

13146 П. **Разделение смесей фенолов с нейтральными маслами экстрактивной перегонкой. Корт** (Verfahren zur Trennung von Gemischen aus Phenolen und neutralen Oelen durch destillative Extraktion. Kohrt Hans-Ulrich) [Metall. Ges. Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 897104, 19.11.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7320, (нем.)]

Смесь из фенолов и нейтр. масел разделяют экстрактивной перегонкой с введением парафиновых углеводородов (I), т-ра кипения которых лежит выше или ниже пределов кипения удаляемых фенолов. При такой экстрактивной перегонке отгоняется и конденсируется смесь из I и фенолов, которая при охлаждении или прибавлении небольшого кол-ва воды разделяется на два слоя: слой I возвращают обратно в зону экстрактивной перегонки, а слой, содержащий преимущественно фенолы наряду с I и водой, освобождают перегонкой от I и воды. В. Уфимцев

13147 П. **Очистка пентахлорфенола. Нагасава, Нуитани, Окаяма, Сато, Канэко** (ペンタクロロフエノールの精製方法. 長澤不二男, 縫谷正治, 岡山政賢, 佐藤芳春, 金子昭六) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Япон. пат. 2371, 11.04.55

Пентахлорфенол (I), получаемый разложением гексахлорбензола (II) водой в присутствии спиртов, всегда содержит примеси фениловых эфиров и потому имеет т-ру плавления не выше 160—170°. Очистка I кристаллизацией приводит к большим потерям. Предлагаемый метод очистки I основан на различной растворимости I и побочных продуктов в водн. р-рах NH_3. При обработке порошка неочищ. I водн. р-ром NH_3 любой конц-ии при 20—30° в течение нескольких часов примеси растворяются, а I остается нерастворенным и выделяется в очищ. виде (т. пл. > 180°). К 10 ч. неочищ. I с т. пл. 160—170° (получен из II в присутствии CH_3OH, содержит ~15% примесей) прибавляют 100 ч. 30%-ного водн. р-ра NH_3 и оставляют на 3 часа при 20°, время от времени встряхивая. Нерастворившееся в-во отфильтровывают, промывают водой и после высушивания получают 8,3 ч. I с т. пл. 182—185°. К 10 ч. неочищ. I с т. пл. 160—170°, содержащего 15% примесей, прибавляют 150 ч. 10%-ного р-ра NH_3, перемешивают 1,5 часа при 20°. Выделяют 7,3 ч. I с. т. пл. 182—185°. К 10 ч. неочищ. I с т. пл. 160—170° добавляют 125 ч. 5%-ного р-ра NH_3, перемешивают 3 часа при 20°, выделяют 5,3 ч. очищ. I. Приготовляют ~5%-ный водн. р-р Na-соли неочищ. I (получен разложением водой

II в присутствии CH_3OH), к 200 ч. этого р-ра прибавляют 10%-ную HCl до нейтр-ции и затем 6 *мл* 25%-ного р-ра NH_3; после перемешивания в течение 3 час. при 20° выделяют 6,7 ч. I с т. пл. 182—185°. В. Каратаев

13148 П. Способ получения гидроперекиси изопропилбензола. Армстронг, Бьюли, Турк (Verfahren zur Herstellung von Isopropylbenzolhydroperoxyd. Armstrong Godfrey Paul, Bewley Thomas, Tuerck Heinrich Walter) [The Destillers Co. Ltd.]. Пат. ФРГ 899501, 14.12.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3488 (нем.)]

Гидроперекись изопропилбензола получают по пат. ФРГ 819092 окислением изопропилбензола в жидкой фазе газами, содержащими избыток свободного O_2 в высокой конц-ии, в отсутствие катализаторов с тем отличием, что окисление проводят при 105—120°, а миним. кол-во вводимого водяного пара составляет по отношению к O_2 при 105° $\geqslant 1:0,76$, при 110° $\geqslant 1:0,97$ и при 115° $\geqslant 1:1,6$. В. Уфимцев

13149 П. Способ получения *n*-оксиметилбензальдегида. Лоц (Verfahren zur Herstellung von Oxymethylbenzaldehyd. Lotz Rudolf) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 906220, 11.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 29, 6851 (нем.)]

Способ получения *n*-оксиметиленбензальдегида окислением *n*-ксилилендихлорида HNO_3 отличается тем, что при окислении добавляют $AgNO_3$ в кол-ве, эквивалентном кол-ву *n*-ксилилендихлорида для того, чтобы осадить HCl, выделяющийся при окислении, в виде AgCl. Этим предотвращают побочные р-ции; *n*-оксиметилбензальдегид получают с выходом 95% и настолько чистым, что его можно непосредственно применять как полупродукт для получения поликонденсатов. В. Красева

13150 П. Получение 1-фенил-1-оксипропанона-2. Цуруга (1-フェニル-1-ヒドロオキシ-2-プロパノーンの製造法. 敦賀正教), [富士薬品工業株式會社, Фудзи якухин когё кабусики кайся]. Япон. пат. 5624, 13.08.55

Предложен новый способ получения 1-фенил-1-оксипропанона-2 (I), являющегося промежуточным продуктом при синтезе эфедрина. В противоположность существующим методам предлагаемый способ является простым и доступным. I получают конденсацией метилглиоксаля (II) с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$. Р-цию проводят в среде C_6H_6 при т-ре <20°. 10,8 *г* II смешивают с 200 *мл* абс. C_6H_6, прибавляют при перемешивании и охлаждении до 10° 42 *г* $AlCl_3$, продолжают перемешивать 10 час. при т-ре ~20°, выливают реакционную смесь в 100 *мл* HCl и 300 *г* льда, экстрагируют 100 *мл* C_6H_6, экстракт сушат и перегоняют в вакууме. Получают 8 *г* I с т. пл. 143—145°/31 *мм*, оксим I имеет т. пл. 112°. В. Каратаев

13151 П. Производство хлоранила. Фокс (Production of chloranil. Fox John E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2722537, 1.11.55

Хлоранил получают при 180—260° р-цией циклогексана с HCl и O_2 в присутствии катализаторов окисления (окиси и соли Cu, Fe, Bi, Co, Al или их смеси). В. Смит

13152 П. Получение *n*-ацетиламинометилацетофенона Нагасава, Такаги, Тосака (パラ-アセチルアミノメチル-アゼトフエノンの製造方法. 長澤不二男, 高木鋭一, 遠坂勳), [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Япон. пат. 1372, 28.02.55

n-Ацетиламинометилацетофенон, *n*-$H_3CCOC_6H_4CH_2$-$NHCOCH_3$ получают р-цией галоидного ацетила с $C_6H_5CH_2NHCOCH_3$ в присутствии $AlCl_3$. К р-ру 30 *г* $C_6H_5CH_2NHCOCH_3$ в 80 *мл* CCl_4 при перемешивании и охлаждении прибавляют 39 *г* CH_3COBr, затем понемногу прибавляют 88 *г* $AlCl_3$, поддерживая т-ру ~0°. Смесь нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане и выливают в ледяную воду. Органич. слой промывают водой, перегонкой в вакууме выделяют *n*-ацетиламинометилацетофенон, т. кип. 218—219°/6 *мм*, выход ~ 69%. В. Каратаев

13153 П. Способ получения N, N-диметиламида салициловой кислоты. Сугимото, Оки, Хирамацу (N,N-ヂメチルサリチルアミドの製造法. 杉本典夫, 大城進, 平松一) [田邊製薬株式會社, Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Япон. пат. 3322, 9.06.54.

Обработкой диметиламиновой соли салициловой к-ты (I, к-та) PCl_3 или $SOCl_2$ в инертном р-рителе получают N,N-диметиламид I. К 105 *г* 25%-ного р-ра $NH(CH_3)_2$ в C_6H_6 при перемешивании и охлаждении прибавляют 40 *г* I. Полученную диметиламиновую соль I нагревают до 20—50° и при 30—60° в течение 1—15 час. по каплям приливают 13,2 *г* PCl_3 или 34 *г* $SOCl_2$, вязкую массу нагревают несколько часов при 50—60°, по охлаждении нейтрализуют водн. р-ром соды до щел. р-ции и отфильтровывают выделившиеся кристаллы. Бензольный слой отделяют от водн. слоя, сушат Na_2SO_4 и отгоняют C_6H_6, кристаллизацией остатка вместе с ранее полученными кристаллами из 50%-ного спирта выделяют 32 *г* N,N-диметиламида I, выход 67%, т. пл. 165°. В. Уфимцев

13154 П. Способ получения фталевого ангидрида. Ока, Фукусима, Хоси (無水フタール酸の製造法. 岡秀明, 福島弘, 星健), [三菱化成工業株式會社, Муцибиси касэй когё кабусики кайся]. Япон. пат. 7315, 9.11.54

Каталитическое окисление нафталина (I) до фталевого ангидрида (II) воздухом проводят с применением солей ванадиевой к-ты, а также с прибавлением 3—15% K-солей. 250 *мл* пемзы (III), измельченной на кусочки диам. 10 *мм*, пропитывают р-ром 23 *г* $Sn(VO_3)_2$ (получен смешением р-ров $SnCl_2$ и NH_4VO_3, промывкой осадка водой и сушкой) и 2,3 *г* K_2CO_3 в воде и сушат. Полученным катализатором (К) наполняют трубку и при нагревании ее на бане до 364° пропускают смесь газов с соотношением 24,1 *л* воздуха на 1 *г* I и объемной скоростью 4800 в 1 час, в течение 1 часа получают 41,98 *г* II, выход 84,3%. Аналогично при пропускании над тем же К при 360° газовой смеси (22,3 *л* воздуха на 1 *г* I) при объемной скорости 3600 в 1 час, получают в течение 1 часа 34,26 *г* II, выход 84,8%. Р-ром 20 *г* $Sn(VO_3)_2$ и 1 *г* K_2SO_4 пропитывают 250 *мл* III, измельченной на кусочки диам. 10 *мм* и сушат; над этим К пропускают при 355° газовую смесь (22 *л* воздуха на 1 *г* I) при объемной скорости 4800 в 1 час, в течение 1 часа получают 47,36 *г* II, выход 85%. Аналогично при пропускании над тем же К при 352° газовой смеси (20,5 *л* воздуха на 1 *г* I) при объемной скорости 3600 в 1 час, в течение 1 часа получают 37,49 *г* II, выход 85,4%. Р-ром 20 *г* $Bi(VO_3)_3$ (получен смешением р-ров $BiCl_3$ и NH_4VO_3, промывкой осадка водой и сушкой) и 1 *г* K_2CO_3 в воде пропитывают 250 *мл* III и сушат. Полученным К наполняют реактор и при нагревании при 380° пропускают газовую смесь (23,8 *л* воздуха на 1 *г* I) через слой К при объемной скорости 4800 в 1 час, в течение 1 часа получают 42,08 *г* II, выход 83,5%. Аналогично при применении К из 20 *г* $Bi(VO_3)_3$ и 1 *г* K_2SO_4 на 250 *мл* III при пропускании при 375° газовой смеси (20,4 *л* воздуха на 1 *г* I) при объемной скорости 3600 в 1 час, в течение 1 часа получают 37,35 *г* II, выход 84,7%. В. Уфимцев

13155 П. Карбонилирование галоидсодержащих ароматических соединений. Причард, Тейбет (Carbonylation of aromatic halides. Prichard William W., Tabet Georges E.) [E. I. du Pont. de Nemours and Co.]. Канад. пат. 516097. 30.08.55

Метод карбонилирования в-в, содержащих галоид (Cl, Br или J), связанный с ароматич. углеводородным ядром, состоит в том, что эти соединения вводят в р-цию

с карбонилами металлов подгруппы Fe при повышенных т-ре и давлении в присутствии органич. в-в (спиртов, алкоксиалканов, фенолов), способных превращать образующиеся галоидангидриды к-т в эфиры. Алкильный (напр. метиловый) эфир терефталевой к-ты получают нагреванием смеси *n*-дихлорбензола (I), $Ni(CO)_4$ (II), CO и спирта, содержащего 1—6 атомов C (напр., CH_3OH) при 250—350° и 200—1500 *ат*; из реакционной смеси выделяют продукт. Нагреванием в тех же условиях смеси I, CO, диалкильного эфира, содержащего 2—8 атомов C, и $Ni(CO)_4$ (последний берут в кол-ве 0,5—5 молей на 1 моль I) получают алкильный эфир терефталевой к-ты. И. Шалавина

13156 П. Получение аминов. Уорд, Лам, Ходжсон (Production of amines. Ward S., Lamb S. A., Hodgson M. A. E.) [Imperial Chemical Industries, Ltd.]. Англ. пат. 712100, 21.07.54

Ароматические алкилированные амины получают непрерывным пропусканием ароматич. нитросоединения диалкилкетона и H_2 при нормальном или повышенном давлении над катализатором, содержащим металлич. Cu. N, N′-ди-*втор*-бутил-*n*-фенилендиамин получают пропусканием *n*-нитроанилина вместе с $CH_3COC_2H_5$ и H_2 над Cu-хромитом при 160° и 50 *ат*. Аналогично получают N,N′-диизопропил-*м*-фенилендиамин. Б. Дяткин

13157 П. Производство *n*-аминофенола. Суда, Камисина (パラアミノフエノールの製造法 .須田清二郎，上島健也， 吉村昌光)， Йосимура Масамицу]. Япон. пат. 6570, 15.10.54

Для удешевления процесса произ-ва *n*-аминофенола (I), заключающегося в восстановлении нитробензола (II) металлич. Al в органич. к-те, предлагается способ, исключающий применение органич. к-т, а именно, восстановление II в фенилгидроксиламин с последующей перегруппировкой в I при действии металлич. Al или Mg в водн. р-ре H_2SO_4. Основными условиями получения I с миним. образованием побочных продуктов (анилин и продукты сульфирования фенилгидроксиламина) являются конц-ия H_2SO_4 60—80% и т-ра р-ции 80—90°. К смеси 100 ч. II, 500 ч. H_2SO_4 и 140 ч. воды при 75—80° постепенно прибавляют 50 ч. Al-стружки, через 0,5 часа т-ру доводят до 80—95°, через 1 час р-цию заканчивают, прибавляют 500 ч. воды, нейтрализуют содой и отгоняют продукт р-ции с водяным паром. Нейтрализуя H_2SO_4 известью и экстрагируя реакционную смесь кипятком, получают 60 ч. основной соли I. В. Каратаев

13158. П Способ получения 1,1-диарил-3-аминопропиленов-1 (Tapa valmistaa 1,1-diaryyli-3-aminopropeen-(1)-eja) [H. Lundbeck & Co., Kemisk Pharmaceutisk Lab. A/S]. Фин. пат. 27711, 10.06.55

Соединения общей ф-лы $(R^1)(R^2)NCH(R^3)C(R^4)=$ $=C(R^5)(R^6)$, где R^1 и R^2—алкилы, R^3 и R^4—H или CH_3(R^3 и R^4 не могут быть одновременно атомамиH), R^5 и R^6— фенилы, которые могут содержать заместители, получают р-цией соединения общей ф-лы (R^1)-$(R^2)NCH(R^3)CH(R^4)C(R^5)$ (R^6) OH с хлористым тионилом при т-ре$\sim<$100° и последующим отщеплением HCl от образовавшегося хлорида. Б. Фабричный

13159 П. Способ получения 4,4′-диамино-ди-(гексагидро)-дифениламина. Рихе, Веше (Verfahren zur Herstellung von 4,4′-Diamino-di-hexahydro-diphenylamin. Rieche Alfred, Wesche Hans) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 4565, 4.09.54

4,4′-диамино-ди-(гексагидро)-дифениламин (I) получают каталитич. гидрированием 4,4′-диаминодифениламина при помощи H_2 под давлением в присутствии металлов или их соединений (в особенности Co-соединений), в отсутствие или присутствии основных соединений щел. или щел.-зем. металлов. 500 ч. 4,4′-диаминодифениламина с добавлением 25 ч. Co-окиси гидрируют при 200—250° и давлении H_2 $\sim$ 100 *ат*, отделяют катализатор и перегонкой выделяют $\sim$ 420 ч. I, т. кип. 170—176°/7 *мм*, состоящего из смеси стереоизомеров. I пригоден в качестве промежуточного продукта для синтеза красителей, вспомогательных в-в, пластич. масс и, в особенности, синтетич. волокон. В. Уфимцев

13160 П. Способ получения аралифатических нитрилов (Fremgangsmåde til fremstilling af aralifatiske nitriler) [Knoll A.-G]. Дат. пат. 79703, 15.08.55

Аралифатические нитрилы получают нагреванием производных жирноароматич. углеводородов, содержащих в боковой цепи Cl или Br, с цианидами щел. металлов в присутствии небольшого кол-ва йодида или бромида щел. металла и индифферентного органич. р-рителя, в котором цианид щел. металла растворим хотя бы в небольшой степени. 100 *г* *n*-метоксибензилхлорида растворяют в 600 *мл* абс. ацетона, прибавляют 40 *г* NaCN и 3 *г* NaJ и кипятят 4 часа. Получают 4-метоксибензилцианид, выход 88—94%, т. кип. 147—150°/12 *мм*. По этому способу синтезированы бензилцианид (омылением этого нитрила получена фенилуксусная к-та, т. пл. 75—76°, выход 94%, считая на $C_6H_5CH_2Cl$); 3,4-метилендиоксибензилцианид (омылением этого нитрила 10%-ным NaOH получена гомопипероniловая к-та, т. пл. 128—129°, выход 96%, считая на исходный хлорид); 3-фтор-4-метоксибензилцианид, т. кип. 158°/10 *мм*, т. пл. 45—46°, выход 82%; 9-цианметилфенантрен (выход 92%); 1-цианметил-2-метилнафталин, т. кип. 155°/0,3 *мм*, т. пл. 77°, выход 95,4%; 3,4-диметоксибензилцианид, т. кип. 140°/1 *мм*, выход 77—95%, т. пл. 65—67°. Б. Фабричный

13161 П. Винилсульфиды. Ландау, Ирани (Vinyl sulfides. Landau Edward F., Irany Ernest P.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 509807, 1.02.55

Несимметричные винилсульфиды получают пиролизом в инертной, свободной от O_2 атмосфере при 350—500° (365—375°) этилендисульфида ф-лы $RSCH_2CH_2SR$, где R — термостойкий одновалентный заместитель. Пиролизом $(C_6H_5SCH_2)_2$ при 365—370° получают фенилвинилсульфид. Ю. Васильев

13162 П. Способ получения соли гваяколсульфокислоты с β-диметиламиноэтилбензгидрилэтилом. Ямагути, Кавамура (β-ヂメチルアミノエチルベンツヒドリル エーテルのグアヤコールスルホン酸塩の製造法. 山口剛一， 川村良夫)， [日本化薬株式會社, Нихон каяку кабусики кайся]. Япон. пат. 898, 11.02.56

Соль гваяколсульфокислоты (I) с $(C_6H_5)_2(C_2H_5)CCH_2$-$CH_2N(CH_3)_2$ (II) получают растворением K-соли I в горячей воде и прибавлением водн. р-ра хлоргидрата II. 7,3 *г* хлоргидрата II растворяют в 12 *мл* воды и приливают к р-ру 6 *г* K-соли I в 38 *мл* горячей воды, получают 13 *г* соли I с II, выход 92%, бесцветные иглы, т. пл. 160°. В. Уфимцев

13163 П. Получение арилдихлорсиланов (Preparation of aryldichlorosilanes) [Union Carbide & Carbon Corp.]. Англ. пат. 738541, 12.10.55

Диарилдихлорсиланы получают нагреванием моноарилдихлорсиланов, имеющих 1 атом H, соединенный с атомом Si, в присутствии катализатора р-ции Фриделя—Крафтса, напр. $AlCl_3$ или BCl_3. Катализатор может присутствовать в кол-ве от 0.0001 вес. % до 5 вес. % от веса силана. При употреблении $AlCl_3$ р-цию лучше проводить при т-ре $\geqslant$ 50°, при применении BCl_3 при т-ре $\geqslant$ 100°. Получен дифенилдихлорсилан. В. Красева

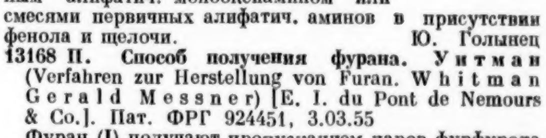
13164 П. Способ получения 6-ацил-2-нафтолов. Моршель (Verfahren zur Herstellung von 6-Acyl-

2-oxy-naphthalinen. Morschel Heinrich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 941373, 12.04.56

6-Ацил-2-нафтолы получают р-цией 2-окси-1-нафтойной к-ты или 2-нафтол-1-сульфокислоты (I) с ангидридами или хлорангидридами карбоновых к-т в присутствии $AlCl_3$, после чего от полученных ацилпроизводных отщепляют карбокси- или сульфогруппу. Вместо чистой I можно применять сульфомассу, получаемую при сульфировании $ClSO_3H$ 2-нафтола и содержащую р-ритель, пригодный для последующего ацилирования. К молекулярному соединению $AlCl_3$ с CH_3COCl, полученному внесением 60 вес. ч. $AlCl_3$ в 50 об. ч. $C_6H_5NO_2$, а затем добавлением 32 вес. ч. CH_3COCl, при 30—40° прибавляют сульфомассу (получена сульфированием 29 вес. ч. 2-нафтола в 80 об. ч. $C_6H_5NO_2$ приливанием при 0—5° 25 вес. ч. $ClSO_3H$ и размешиванием в течение 1 часа; содержит главным образом I), затем нагревают 8 час. при 70° до окончания выделения HCl-газа, выливают на лед, отфильтровывают кристаллы, растворяют в 400 об. ч. горячей воды, прибавляют 80 вес. ч. H_2SO_4 и кипятят 1 час с отгонкой остатка $C_6H_5NO_2$; застывшее по охлаждении до 100° масло отфильтровывают, промывают водой растворяют в разб. NaOH и высаливанием NaCl выделяют Na-соль 6-ацетил-2-нафтола, которую отфильтровывают, растворяют в горячей воде (с активированным углем) и подкислением HCl выделяют 6-ацетил-2-нафтол, выход 80%, т. пл. 171°. В смесь 700 об. ч. дихлорэтана (II), 94 вес. ч. 2-окси-1-нафтойной к-ты и 60 вес. ч. янтарного ангидрида прибавляют 250 вес. ч. $AlCl_3$, нагревают 5 час. при 70—80°, приливают при этой т-ре ~ 800 ч. воды, отгоняют II, продукт р-ции отфильтровывают и промывают водой; кипятят его 2 часа с 2000 ч. 10%-ной H_2SO_4, по охлаждении до 50° отфильтровывают и промывают водой осадок, растворяют его в разб. содовом р-ре, после очистки активированным углем при 40—50° подкислением HCl выделяют β-(2-оксинафтоил-6)-пропионовую к-ту, выход 60%, т. пл. 229—230° (очистка через труднорастворимую Na-соль). В смесь 300 об. ч. II, 60 ч. янтарного ангидрида и 250 вес. ч. $AlCl_3$ прибавляют сульфомассу (из 62 вес. ч. $ClSO_3H$, 400 об. ч. II, 72 вес. ч. 2-нафтола, 0—5°), содержащую главным образом I, нагревают 3—4 часа при 60°, после отгонки II приливают 1200 об. ч. воды и 180 вес. ч. конц. H_2SO_4, кипятят 1 час. и по охлаждении выделяют β-(2-оксинафтоил-6)-пропионовую к-ту. Получаемые 6-ацил-2-нафтолы пригодны в качестве промежуточных продуктов для синтеза красителей и лекарственных веществ. В. Уфимцев

13165 П. Некоторые новые 1,4-нафтохинонимины и способы их получения. Инглиш, Клапп (Certain new 1,4-napthoquinoniamines and methods of preparing the same. English Jackson P., Clapp Richard C.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 516691, 20.09.55

1,4-нафтохинонимины ф-лы (I), где R — циклогексил, R′ и R″— H, низшие алкилы, низшие алкиламино- и диалкиламиногруппы, и их соли с к-тами получают при 60—130° в инертном р-рителе р-цией циклогексиламина с соединением ф-лы (II). Получен N-*n*-толил-2-(4-метилциклогексиламино)-1,4-нафтохинонимин. И. Шалавина



13166 П. Новый способ получения различных мезодиарилантраценов. Этьенн, Дежан (Nouveau procédé d'obtention de divers mésodiarylanthracènes. Etienne André, Degent Charles) [Gaz de France (Service National)]. Франц. пат. 1085860, 8.02.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 551 (франц.)]

Антрацен или его производные, замещ. в боковых бензольных ядрах, вводят в р-цию с арилдиазосоединениями или ароматич. N-нитрозоациламинами, среди которых наиболее пригодны стабилизированные или нестабилизированные соли диазония, сложные диазоэфиры, основания диазония, диазотаты щел. металлов и ароматич. N-нитрозоацетиламины. Я. Кантор

13167 П. Получение алкиламиноантрахинонов. Мак-Шихи (Preparation of alkylaminoanthraquinones. McSheehy Justin A.) [The American Cyanamid Co.]. Пат. США 2727045, 13.12.55

В производных антрахинона общей ф-лы (I), где X и X′ — H, галоид, OH-, CN-, или NO_2-группа, но крайней мере одну OH-группу, находящуюся в α-положении, замещают на амино-, моноалкиламино- или монооксиалкиламиногруппу. Для этого в-во ф-лы I нагревают с NH_3, первичным алифатич. амином, первичным алифатич. монооксиамином или смесями первичных алифатич. аминов в присутствии фенола и щелочи. Ю. Голынец

13168 П. Способ получения фурана. Уитман (Verfahren zur Herstellung von Furan. Whitman Gerald Messner) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. ФРГ 924451, 3.03.55

Фуран (I) получают пропусканием паров фурфурола (II) и водяного пара при т-ре >200° над катализатором (К), состоящим из окисла, обладающего дегидрирующим действием, или смеси этих окислов, а также в соединении с окислом металла, обладающим более кислым характером, чем ZnO. В частности, указано: а) применение для р-ции смеси 1 моля II с 2—6 молями водяного пара; б) К в качестве основной активной части содержит хромиты Zn, Mn, Cd или Sn, или хромит металла Fe-группы, модифицированный Cd или Sn, или состоит из смешанного хромита Zn-Mn, или Zn-Fe. К из смеси хромитов Zn и Fe в молярном соотношении 9 : 1 получают следующим образом: 1258 *г* ZnO постепенно при размешивании прибавляют к 2665 *г* 37%-ной холодной HCl и нагревают 12 час. при 100°, после отделения непрореагировавшей ZnO получают фильтрат, содержащий 12,84 молей $ZnCl_2$. Этот р-р смешивают с р-ром 398 *г* технич. $FeSO_4$ и прибавлением дистилл. воды доводят объем до 7,1 *л*, при перемешивании прибавляют р-р 2170 *г* $(NH_4)_2CrO_4$ в 7,1 *л* дистилл. воды и нейтрализуют 800 *мл* 28%-ного водн. NH_3, осадок отфильтровывают, почти полностью отмывают дистилл. водой от Cl^-, сушат при 110°, прокаливают 4 часа при 400° и прессуют в таблетки. Этими таблетками наполняют вертикальную стальную трубу и восстанавливают К слабым током H_2 при 450°; затем смесь 1 объемн. ч. паров II и 5 объемн. ч. водяных паров пропускают при 425° со скоростью ~500 объемн. ч. паров на 1 объемн. ч. К в 1 час. Газы пропускают через ряд холодильников с т-рой от 0° до — 60°, перегонкой сконденсировавшейся части выделяют I, выход 85%, т. кип. 31—32°; отходящие после холодильников газы (2 объемн. ч. на 1 объемн. ч. К в 1 час) содержат примерно равные объемы H_2 и CO_2. Аналогично наполняют трубку восстановленным при 400° таблетированным К из Mn-хромита с примесью K_2CrO_4 и пропускают смесь 1 объемн. ч. II и 5 объемн. ч. водяных паров со скоростью ~ 375 объемн. ч. паров на 1 объемн. ч. К при 400°; эту т-ру в случае надобности повышают, чтобы кол-во газов, отходящих после холодильников, составляло 2 объемн. ч. на 1 объемн. ч. К в 1 час; выход I 50%. Экстрагированием водн. части выделяют > 10% примененного II. Приведены еще 3 примера получения I с применением смешанного Zn-Mn-хромита или смеси

85 мол. % Fe-хромита и 15 мол. % Cd-хромита или Zn-Cu-хромита (в молярном соотношении 2 : 1).
В. Уфимцев

13169 П. Производство тиофена. Стюарт, Девейни (Production of thiophene. Stewart Maredith M., Devaney Lawrence W.) [Texaco Development Corp.]. Канад. пат. 514645, 12.07.55

Усовершенствование метода получения в-в, имеющих тиофеновое ядро, р-цией H_2S и (или) летучих при нагревании сульфидов с соединениями, содержащими алифатич. цепь, имеющую ⩾ 2 атомов С, при т-ре ⩾ 370°, заключается в том, что р-цию проводят в присутствии катализатора, состоящего из ~ 85% Al_2O_3, стабилизованной ~ 5% SiO_2, и 10% окисей и (или) сульфидов металлов VI группы периодической системы; катализатором служит, напр. окись Cr или Mo на Al_2O_3, стабилизованной SiO_2.
И. Шалавина

13170 П. Производство соединений ряда фенантридина (Phenanthridine compounds and the manufacture thereof) [Wellcome Foundation, Ltd]. Англ. пат. 734934, 10.08.55

Четвертичные соли N-этил-2,7-диамино-9-α-тиенилфенантридина получают действием этилсульфата на 2,7-*бис*-карбэтоксиамино-9-α-тиенилфенантридин (I) или превращением в четвертичную соль любого подходящего 2,7-замещенного 9-α-тиенилфенантридина, который может быть превращен затем в 2,7-диаминопроизводное. Описано получение N-этилсульфата I, который гидролизуют H_2SO_4 и превращают в N-этилбромид, йодид и хлорид.
В. Смит

13171 П. Способ получения *п*-толуолсульфоната метил-4-винилпиридиния. Рейнолдс, Лаксо (Process of preparing methyl 4-vinyl-pyridinium *p*-toluenesulfonate. Reynolds Delbert D., Laakso Thomas T. M.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2725381, 29.11.55

Перемешиванием 4-винилпиридина с метил-*п*-толуолсульфонатом при т-ре ⩽ 25° в присутствии безводн. р-рителя (алкилацетатов, алкил которых содержит 1—5 атомов С; метилалкилкетонов, алкил которых содержит 2—4 атома С; C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, диэтилового или диизопропилового эфиров) и выдерживанием реакционной смеси при этой т-ре получают *п*-толуолсульфонат метил-4-винилпиридиния, выпадающий в осадок.
И. Шалавина

13172 П. Способ получения β-фенил-β-(пиридил-2)-пропионового альдегида и его производных. Сунагава, Накадзава (β-フェニル-β(2-ピリヂィル) プロピオンアルデヒド類の製造法. 砂川玄俊, 中澤準一). [三共株式會社. Санкё кабусики кайся]. Япон. пат. 728, 6.02.56

β-Фенил-β-(пиридил-2)-пропионовый альдегид и его производные общей ф-лы *п*-XC_6H_4CH $(CH_2CHO)C$-CHCH=CHCH=N (I) (X — H или галоид) получают р-цией 2-бензилпиридина (II) или его *п*-галоидзамещ. с $BrCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (III) в присутствии $NaNH_2$, после чего полученный этилацеталь I разлагают кипячением с разб. к-той в водн. среде; образуется I. К р-ру 15,7 *г* II и 29,5 *г* III в 80 *мл* толуола прибавляют 6 *г* $NaNH_2$ и кипятят 8 час., по охлаждении промывают водой, отгоняют толуол и перегонкой при 170—180°/3 *мм* выделяют 20 *г* этилацеталя I. Последний кипятят ~30 мин. с 60 *мл* разб. HCl, по охлаждении подщелачивают NaOH, извлекают C_6H_6, а затем отгонкой C_6H_6 и перегонкой в вакууме выделяют 11 *г* β-фенил-β-(пиридил-2)-пропионового альдегида, т. кип. 150—155°/3 *мм*; оксим, т. кип. 174—180°/1,5 *мм*. Аналогично из 20, 3 *г* 2-(*п*-хлорбензил)-пиридина и 29,5 *г* III в 85 *мл* толуола (6,5 *г* $NaNH_2$, кипячение 10 час.) получают 23,4 *г* диэтилацеталя β-(*п*-хлорфенил)-β-(пиридил-)-пропионового альдегида, т. кип. 185—195°/3 *мм*, а из него кипячением ~ 30 мин. с 70 *мл* разб. HCl — 12 *г* β-(*п*-хлорфенил)-β-(пиридил-2)-пропионового альдегида, т. кип. 165—169°/2 *мм*.
В. Уфимцев

13173 П. Получение 2-(4-ациламинобензолсульфамидо)-хиноксалинов. Вейлард, Тишлер (Preparation of intermediates of sulfaquinoxaline. Weijlard John, Tishler Max) [Merck & Co., Inc.]. Канад. пат. 516554, 13.09.55

Реакцией 2-аминохиноксалина с *п*-ациламинобензолсульфогалогенидом получают соответствующие 2-(4-ациламинобензолсульфамид)-хиноксалины общей ф-лы (I), где R—ацил, в частности, CH_3CO или C_6H_5CO.

$NHO_2SC_6H_4NHR$ I

В. Уфимцев

13174 П. Производство хлорпиразинов. Джерман (Manufacture of chloropyrazines. German Richard P.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 514518, 12.07.55

Парофазный метод получения галоидированных пиразинов состоит в том, что предварительно подогретую до 250—450° смесь паров 1 моля пиразина, 0,85—0,95 моля галоида (Br_2 или Cl_2), 0,5—2 моля SO_2 и разбавителя (последний берут в кол-ве, достаточном для поддержания контакта реагентов в течение 0,5—15 сек. при т-ре р-ции 350—500°, разбавителем могут служить пары H_2O, N_2 или CO_2) пропускают через реакционную камеру при указанных выше условиях. Реакционную смесь конденсируют и выделяют моногалоидпиразин.
И. Шалавина

13175 П. Способ получения производных 1,2,3-тризамещенных пиразолонов. Ледрю (Process for the preparation of 1,2,3-trisubstitured pyrazolone derivatives. Ledrut Jules R. T.). Канад. пат. 510619, 8.03.35

Бисульфитные соединения шиффовых оснований 1,2,3-тризамещ. пиразолонов общей ф-лы (I) OCNR″NR′CR = CCH(SO_3Na)NHR‴ (R, R′ и R″—метил, этил, пропил, фенил или нафтил; R‴— остаток первичного амина) получают р-цией равномолекулярных кол-в 1,2,3-замещ. пиразолональдегида общей ф-лы OC NR″ NR′CR = CCHO с первичными аминами и $NaHSO_3$. В частности указано выполнение способа сначала р-цией пиразолональдегида с $NaHSO_3$ с образованием бисульфитного соединения общей ф-лы OCNR″NR′CR =CCH(SO_3Na)OH, а затем р-цией последнего с первичным амином. Патентуется продукт р-ции общей ф-лы I (R и R′ — метил, R″-фенил, R‴—*п*-$C_6H_4SO_2NH_2$).
В. Уфимцев

13176 П. Производство меламина (Melamine production) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 166541, 2.02.56

Непрерывный способ произ-ва меламина (I) состоит в непрерывном введении в-ва, образующего I, в реакционную зону, содержащую значительный избыток расплавленного I, под давлением, достаточным для предотвращения испарения I. Расплавленный I выводят из р-ции с такой скоростью, чтобы в реакционной зоне постоянно оставался значительный избыток I и давление было бы по крайней мере таким, при котором не происходит заметного испарения I.
И. Шалавина

13177 П. Получение водорастворимого метилолмеламина. Сугино, Симидзуя, Коэда (水溶性メチロールメラミンの製法・杉野喜一郎, 清水屋仁佐久, 小枝幾久雄). [日本カーバイド工業株式會社. Нихон кабайдо коге кабусики кайся]. Япон. пат. 3374, 20.05.55

Метилолмеламин (I), получаемый конденсацией меламина (II) и CH_2O, обычно выделяется в виде кристаллов, плохо растворимых в воде (растворимость ~ 10% при 70°), малая растворимость в воде создает неудобства в случае применения I для обработки тканей и других материалов. Водорастворимый I получают путем изменения условий р-ции и выделения продукта конденсации. Р-цию проводят при нагревании в щел. среде (pH ≥7) с добавлением в качестве замедлителей р-ции низших спиртов — метилового или этилового. Продукт конденсации выделяют высушиванием р-ра в вакууме или продуванием пара, I получается в виде порошка, поглощающего влагу и легко растворимого в воде; при т-ре ~ 20° его растворимость > 50%. Водн. р-ры полученного I устойчивы при т-ре ~ 20° в течение 8 час. и могут быть использованы для обработки различных материалов. К 130 ч. 37%-ного CH_2O прибавляют 30 ч. CH_3OH и р-р NaOH до pH 9,0; при нагревании и перемешивании добавляют 63 ч. II, при т-ре ~70° II полностью растворяется в течение 15 мин. После растворения II т-ру 75—80° поддерживают еще 5 час. при pH 9—9,5. При охлаждении р-ра кристаллы не выпадают; р-р высушивают продуванием пара и получают 100 ч. белого аморфного порошка I, со средним мол. в. 250—270. В. Каратаев

13178 П. Производные тиазола (Thiazole derivatives) [May & Baker, Ltd]. Англ. пат. 729331, 4.05.55

Гидразиды общей ф-лы SC(R)=CHN = CCONHNH$_2$, где R — H или алкил с 1—3 атомами C, получают р-цией гидразина с низшим алкиловым эфиром или галоидангидридом соответствующей тиазол-2-карбоновой к-ты (I). Гидразид I получают р-цией гидразингидрата с этиловым эфиром I в спирт. р-ре; гидразид 5-метилтиазол-2-карбоновой к-ты получают аналогично из этилового эфира 5-метилтиазол-2-карбоновой к-ты. Б. Фабричный

13179 П. Получение 2-меркаптотиазолона-5 (Preparation of 2-mercaptothiazolone-5) [Beecham Research Labs, Ltd]. Англ. пат. 733092, 6.07.55

2-Маркаптотиазолон-5 или его соль получают р-цией аминоацетамида (I) с CS_2 в среде р-рителя (напр., спирта) с последующим постепенным прибавлением сильного основания (напр., NaOH) и подкислением реакционной смеси через некоторое время (напр.. через 1 час). Если I используют в виде хлоргидрата или применяют I, содержащий хлоргидрат I, то соль предварительно нейтрализуют эквивалентным кол-вом сильного или слабого основания, а затем прибавляют постепенно (напр., в течение 30 мин. или 1 часа) по крайней мере 1 эквивалент сильного основания на 1 моль I. В. Смит

13180 П. Фентиазины (Phenthiazines) [Societe des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Австрал. пат. 166955, 1.03.56

Фентиазины получают нагреванием дифенилсульфидов, одно из ядер которых имеет в орто-положении NH_2-группу, а другое — галоид (остальные положения в ядрах или не замещены или замещены галоидом, низшим алкилом, низшим алкоксилом или феноксигруппой), в присутствии безводн. р-рителя и связывающего к-ту агента; при этом происходит циклизация исходных дифенилсульфидов. И. Шалавина

13181 П. Способ получения низкогалоидированных производных фентиазина. Штрелль, Рупрехт (Verfahren zur Herstellung niedrig halogenierter Phenthiazinabkömmlinge. Strell Martin, Rupprecht Manuel). Пат. ФРГ 938669, 2.02.56

Низкогалоидированные производные фентиазина (I) получают р-цией I с в-вами общей ф-лы PX_5 (X —галоид) в таких кол-вах, что на каждый входящий в молекулу атом галоида применяют 1 моль PX_5 или небольшой избыток. К р-ру 6 ч. I в 200 ч. $CHCl_3$ прибавляют при размешивании 18,8 ч. PCl_5 и кипятят 3 часа, отгоняют р-ритель, к остатку прибавляют воду и осадок отфильтровывают; неочищ. продукт растворяют в ацетоне, обесцвечивают $Na_2S_2O_3$ и разбавлением водой выделяют дихлорфентиазин, выход 89%, т. пл. 227°. Аналогично из 6 ч. I, 200 ч. $CHCl_3$ и 30 ч. PBr_5 (кипячение 5 час.) получают дибромфентиазин, выход 97,5%, т. пл. 190—196° (разл., из бзл.); из 6 ч., I 200 ч. $POCl_3$ и 6,3 ч. PCl_5 (кипячение 2 часа) получают 6,8 ч. монохлорфентиазина с примесью I и дихлорфентиазина. Продукты пригодны в качестве исходных в-в для получения фармацевтич. средств, напр., N-(3-диметиламинопропил)-3-хлорфентиазина. В. Уфимцев

13182 П. Способ и аппарат для пиролиза органических соединений. Халл (Process and apparatus for the pyrolysis of organic compounds. Hull David C.) [Eastman Kodak Co.]. Канад. пат. 507968, 7.12.54

Пиролиз органич. в-в, способных к образованию кетенов (напр., пиролиз CH_3COOH с образованием кетена и других продуктов), проводят в паровой фазе при т-ре ~1000° в аппарате, изготовленном из высоколегированной стали, не обладающей каталитич. активностью, содержащей 18—40% Cr, ~ 0,2—1,5% N и небольшие кол-ва Mn, Ni и C (остальное—Fe). В. Уфимцев

13183 П. Приспособление для непрерывного нитрования, в частности для нитрования ароматических углеводородов (Vorrichtung zur kontinuierlichen Nitrierung, insbesondere von aromatischen Kohlenwasserstoffen) [Poudreries Réunies de Belgique Soc. An.]. Австр. пат. 180569, 27.12.54 [Chem. Zbl., 1955, 126 № 17, 3967 (нем.)]

Нитрование производят нитросмесью в трубчатой системе, снабженной охлаждающей рубашкой, причем для предотвращения проникновения воды в реакционное пространство избегают вальцовки и сварки между охлаждающим агрегатом и нитрационной системой. Аппарат применяют для получения нитробензола и нитротолуола. Б. Дяткин

См. также: Нефтехим. синтез 12896, 12905—12907, 12914, 12923, 12924, 12927—12929, 12948. Алифатич. углеводороды, синтез 12932, 13031. Этилен 12926, 12939. Ацетилен, произ-во, применение 12947, 13036. Хлорирование пропана 11808. Оксосинтез 11613. Алифатич. кетоны 11623. Малеиновая к-та 11629. Адипиновая к-та 11632, 11665. Алифатич. сульфокислоты 11811. Ароматич. углеводороды 12937. Толуол, применение 11681. 3,5-Диметилфенол, получение 11812

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

13184. Применение новых методов при производстве промежуточных продуктов и красителей. Штёклин, Вальпьяно, Цоллингер (Anwendung neuerer Methoden in der Verfahrenstechnik von Zwischenprodukten und Farbstoffen. Stöcklin E., Valpiana L., Zollinger H.), Chimia, 1956, 10, № 2, 33—40 (нем.)

С точки зрения новейших физ.-хим. представлений рассмотрено влияние среды на скорости основной и побочных р-ций, как средство для увеличения выходов. На примере азосочетания показано, что р-ция должна проводиться в такой среде, чтобы равновесие было возможно сильнее сдвинуто в сторону иона диазония, иона фенолята или свободного амина. Рассмотрено

увеличение выходов азокрасителей под влиянием солевого эффекта среды (при проведениир-ции в присутствии, напр., значительного кол-ва NaCl); влияние этого эффекта на азосочетание и побочные р-ции разложения диазосоединения. Проведение р-ций без выделения промежуточных стадий для снижения потерь, связанных с фильтрованием, отделением, сушкой и т. п. (напр., в синтезе 4,6-диметил-5,7-дихлор-3-окситионафтена из 3,5-диметил-6-хлорбензол-1-тиогликолевой к-ты; применение PCl_3 и Cl_2 вместо PCl_5). Ацетилирование ароматич. аминов при помощи CH_3COOH с отгонкой (напр., азеотропной) воды в качестве примера технич. использования хим. равновесия. В. Уфимцев

13185. О производстве красителя прямой черный 3. Бенбасат, Цанев [Върху производството на директната черна (прямой черный 3). Бенбасат Нели, Цанев Димитър], Тежка промишленост, 1956, 5, № 3, 24—32 (болг.)

Исследован процесс получения азокрасителя прямой черный 3, получаемого сначала односторонним сочетанием бисдиазотированного бензидина с Аш-кислотой в кислой среде, затем сочетанием полученного моноазокрасителя с диазотированным анилином в щел. среде и, наконец, сочетанием полученного дисазокрасителя, содержащего диазогруппу, с *м*-фенилендиамином (I). При первом сочетании в начале р-ции следует поддерживать pH среды 1—2, в конце сочетания ~5, что достигается прибавлением соды. При восстановлении *м*-динитроанилина до I загружают мелкую чугунную стружку в кол-ве ~ 50% избытка от теоретич. При определении содержания I по бромометрич. методу получают результаты, близкие к получаемым при анализе его сочетанием с хлористым фенилдиазонием. Поэтому бромометрич. метод может быть использован в пром-сти для анализа I. В. Уфимцев

13186. Влияние введения в моноазокрасители атома фтора на цвет и прочность окрасок. Дики, Таун, Блум, Тейлор, Хилл, Корбитт, Мак-Колл, Мур, Хедберг (Effect of fluorine substitution on color and fastness of monoazo dyes. Dickey J. B., Towne E. B., Bloom M. S., Taylor G. J., Hill H. M., Corbitt R. A., McCall M. A., Moore W. H., Hedberg D. G.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 8, 1730—1734 (англ.)

Исследованы F-содержащие моноазокрасители для ацетатного шелка, у которых F может находиться как в азосоставляющей, так и в диазосоставляющей красителя. Рассмотрено влияние заместителей и их положения в молекуле на цвет и светопрочность красителей. Наличие N-фторалкильных групп в красителе изменяет окраску от фиолетовой до желтой в следующем порядке: $CH_3CF_2CH_2CH_2CH_2$—, CH_2FCH_2 —, $CH_3CF_2CH_2CH_2$—, $CHF_2CH_2CH_2$—, $CF_3CH_2CH_2$—, $CH_3CF_2CH_2$—, CHF_2CH_2—, CF_3CH_2—, $CCF_3F_2CF_2CH_2$—. Степень изменения окраски зависит от числа и положения атомов F. Если при втором или третьем от азота атоме C N-фторалкильной группы находятся не менее 2 атомов F, то краситель обладает повышенной светопрочностью и исключительной прочностью к действию обесцвечивающих газов. Присутствие 2-трифторметильной или 2-F-группы в 4-нитрофенилдиазонии слегка изменяет окраску в сторону синей и повышает прочность к свету; при наличии к тому же нитрогруппы в положении 6 получают краситель, обладающий значительно более синим оттенком, но не светопрочный. *п*-Нитрофенилдиазосоединения, содержащие заместители: 2-SO_2H_3, или 2-CF_3 и 6-Cl или 2-CF_3 и 6-Br, или 2-CF_3 при сочетании с азосоставляющими, содержащими CF_3CH_2—, CHF_2CH_2—, $CH_3CF_2CH_2$— или $CF_3CH_2CH_2$-группу, дают оранжевые до красных окраски на ацетатном шелке, обладающие превосходной прочностью к свету и действию обесцвечивающих газов. Красители общей ф-лы I, где F находится в азосоставляющей, обладают исключительно хорошей прочностью к свету и действию обесцвечивающих газов, хорошо выбираются из ванны, ровняют и вытравляются, устойчивы к трению и к сублимации. Красители общей ф-лы II, где F находится в диазосоставляющей, обладают исключительной прочностью к действию обесцвечивающих газов, для достижения большей светопрочности взята также F-содержащая азосоставляющая.

0,5 моля бромистого 2,2-дифторэтила, 0,5 моля анилина, 0,5 моля $NaHCO_3$ и 0,0067 моля NaJ нагревают 15 час. при 150° в автоклаве, получают N-(2,2-дифторэтил)-анилин, выход 74%, т. кип. 104—106°/19 *мм*. 0,1 моля N-(2,2-дифторэтил)-анилина и 0,12 моля окиси этилена в 15 *мл* спирта нагревают в автоклаве 15 час. при 200°, выход N-(2,2-дифторэтил)-N-(2-оксиэтил)-анилина 75%, т. кип. 123—125°/3 *мм*. Суспензию 0,445 моля 4-нитро-2-трифторметилхлорбензола в 300 *мл* конц. NH_4OH нагревают в автоклаве 12 час. при 170°, выход 4-нитро-2-(трифторметил)-анилина (III) 86%, т. пл. 90—92°. Аминирование можно также с хорошим выходом проводить в спирт. р-ре NH_3 при 120° в течение 8 час. Суспензию 0,9 моля 4-нитро-1,2-дифторбензола в 630 *мл* 28%-ного NH_4OH нагревают в автоклаве при 150—160° 6 час., выход 4-нитро-2-фторанилина 96%, т. пл. 135—136° (из 50%-ного сп.). В р-р 0,77 моля 2,4-динитро-6-трифторметилхлорбензола в 1500 *мл* спирта насыщ. NH_3, вводят в течение 2,5 час. при 25—30° NH_3, кипятят 30 мин., на другой день выливают в 3 *л* холодной воды, выход 2,4-динитро-6-(трифторметил)-анилина 97%, т. пл. 114—115°. 0,102 моля 4-нитро-2,6-*бис*- (трифторметил)-хлорбензола в 300 *мл* спирта насыщают 33 *г* NH_3, нагревают в автоклаве при 105° 7 час. и охлажд. продукт выливают в воду, выход 4-нитро-2,6-*бис*-(трифторметил)-анилина 75%, т. пл. 147—149° (из сп.). Р-р 0,05 моля III в 50 *мл* CH_3COOH хлорируют при 20—40° в присутствии J_2, как катализатора до поглощения теоретич. кол-ва Cl_2, после стояния в течение 16 час. при 20° получают 2-хлор-4-нитро-6-трифторметиланилин, выход 50%, т. пл. 115—116°. К р-ру 0,1 моля III в 100 *мл* CH_3COOH постепенно прибавляют при 40° 16,8 *г* Br_2 в 100 *мл* CH_3COOH, нагревают 4 часа при 100° и по охлаждении выливают в воду, выход 2-бром-4-нитро-6-трифторметиланилина 91,3%, т. пл. 140—142°. 2-Метилсульфонил-4-нитрохлорбензол нагревают с избытком 28%-ного NH_4OH в автоклаве при 170—180° 12 час., получают 2-метилсульфонил-4-нитроанилин, т. пл. 204—205°. 2-Хлор-5-нитробензолсульфохлорид восстанавливают Na_2SO_3 в щел. р-ре и образующуюся Na-соль сульфиновой к-ты обрабатывают $CH_2ClCOONa$ в водн. р-ре в присутствии следов KJ, выход 2-метилсульфонил-4-нитрохлорбензола 80%, т. пл. 171—173°. Для получения красителя в нитрозилсерную к-ту (из 0,11 моля $NaNO_2$ и 92 *г* 96%-ной H_2SO_4) прибавляют при 15—20° по каплям 100 *г* CH_3COOH, затем постепенно вносят 21,6 *г* (0,1 моля) тонкоизмельченного 2-метилсульфонил-4-нитроанилина и еще 100 *г* CH_3COOH. Диазосоединение выливают на 500 *г* льда, фильтруют и добавлением 1 *г* мочевины или сульфаминовой к-ты разрушают избыток HNO_2 (диазотирование 2-хлор- и 2-фтор-4-нитроанилина ведут обычным образом в разб. H_2SO_4 или HCl). Р-р 10 *г* H_2SO_4 в 20 *мл* воды охлаждают до +5°, прибавляют 20,1 *г* (0,1 моля) N-(2,2-дифторэтил)-N-(2-оксиэтил)-анилина и затем 400 *г* ледяной воды. К полученному р-ру прибавляют при перемешивании р-р диазосоединения и через 15 мин. нейтрализуют 100 *г* соды, выход I (R=CH_2CHF_2)

95%, т. пл. 125—130°, цвет оранжево-красный, светопрочность 4. Аналогично получены другие красители ф-лы I (указаны R, цвет и прочность к свету по 5-балльной системе): $CH_2CF_2CF_2CF_3$, желтый, 5; CH_2CF_3, оранжевый с алым оттенком, 5; $CH_2CF_2CH_3$, оранжево-красный, 5; CH_2CH_2CN, красный, 3; $CH_2CH_2CF_3$, красновато-рубиновый, 5; $CH_2CH_2CHF_2$, красновато-рубиновый, 3; $CH_2CH_2CF_2CH_3$, рубиновый, 4; CH_2CH_2F, рубиновый, 2; $CH_2CH_2CH_2CF_2CH_3$, фиолетово-рубиновый, 3; CH_2CH_2OH, фиолетово-рубиновый, 2; CH_2CH_3, фиолетово-рубиновый, 1—2; а также красители ф-лы II (указаны R′ и R″, цвет и прочность к свету): NO_2, $SO_2NHC_2H_5$, фиолетовый, 1; NO_2, CF_3, рубиновый, 1; NO_2, Cl, рубиновый с розовым оттенком, 1; H, SO_2CH_3, красный, 3; NO_2, H, красный, 1; H, CF_3, оранжево-красный, 3; H, F, оранжево-красный, 2; H, Cl, оранжево-красный, 3; H, CH_3, оранжевый, 1; H, H, оранжевый, 1—2; CF_3, CF_3, коричневато-оранжевый, 4; Br, CF_3, коричневато-оранжевый, 5; Cl, CF_3, коричневато-оранжевый, 4. Приведены кривые поглощения красителей в видимой части спектра. М. Михайлова

13187. Идентификация кубовых красителей. Деррет-Смит, Грей (The identification of vat dyes. Derrett-Smith D. A., Gray J.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1956, 72, № 5, 211—227 (англ.)

Приведены дополнительные данные к таблицам идентификации кубовых красителей, опубликованным в 1940 г. Деррет-Смит и Бредли и в 1947 г. Деррет-Смит и Ге. Указаны качеств. р-ции, пригодные для идентификации, всех английских, германских и швейцарских кубовых красителей, выпущенных после 1940 г. Приведены р-ции этих красителей с $Na_2S_2O_4$ (в кислой и щелочной среде), с HNO_3, H_2SO_4 и с $KMnO_4$ в кислой среде. Красители включены в таблицы в основном под торговыми названиями английских фирм, параллельно приведены соответствующие названия других фирм. Дополнительно приведены данные о некоторых кубовых красителях, дающих различные окраски при обработке $Na_2S_2O_4$ в содовой и едкощел. среде. В. Уфимцев

13188. Исследование методов получения лакового красного «С» и его лаков. Титов Е. А., Бородкин В. Ф., Максимова Р. А., Тр. Ивановск. хим. технол. ин-та, 1956, № 5, 190—193

Целью работы являлось получение лакового красного С (I) и лака красного СК (II) при одновременном проведении диазотирования, азосочетания и лакообразования путем сливания р-ров или суспензий реагентов. При этом I и II получаются с хорошими колористич. показателями, но расход к-ты и щелочи значительно увеличивается по сравнению с обычным способом с последовательным проведением р-ций. Рассмотрено влияние условий синтеза на колористич. характеристику получаемых I и II. Установлена возможность одновременного проведения указанных р-ций и при синтезе пигмента красного Ж, лака оранжевого, лака красного СБ и лака красного Б. К р-ру 0,036 моля амино-Тобиас-кислоты, 0,036 моля 2-нафтола, 0,036 моля $NaNO_2$, 250 *мл* воды и 18,1 *мл* 30%-ного NaOH в течение 5—10 мин. при 20° приливают 10,4 *мл* 27,6%-ной HCl, нагревают до 60°, размешивают 2 часа при 60°, разбавляют 2—3-кратным кол-вом воды, фильтруют, промывают до нейтр. р-ции и сушат при 50—60° полученный I. К р-ру 0,036 моля амино-Тобиас-кислоты, 0,038 моля 2-нафтола, 0,036 моля $NaNO_2$, 250 *мл* воды и 11,4 *мл* 30%-ного NaOH в течение 10 мин. при 20° приливают смесь 10,4 *мл* 27,6%-ной HCl и р-ра 0,042 моля $CaCl_2$ в 50 *мл* воды, нагревают до 90°, размешивают 3 часа при 60° и выделяют II, аналогично указанному выше. В. Уфимцев

13189. Хроматография на бумаге продуктов восстановления азокрасителей, полученных из бензидина и его производных. Китахара, Хияма (ベンジジン系色素構成成分のペーパークロマトグラフィーについて. 北原新哉, 檜山八郎), 工業化學雜誌, Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 8, 620—625 (япон.)

Восстановлены $SnCl_2$ в кислой среде следующие 27 бензидиновых азокрасителей: конго красный, бензопурпурин 4B, прямой синий 2B, диаминовый чисто-голубой, прямой фиолетовый RN, ацетопурпурин 8B, сочетающийся оранжевый экстра, пирамин оранжевый R, толуиленовый оранжевый G, прочный красный F, бензооранжевый R, прямой коричневый M, прямой красный G, бензопрочный красный GL, конго оранжевый R, бензокоричневый CL, конго коринф G, бриллиантовый бордо NS, прямой черный BH, диаминераль синий CVB, конго рубин, прямой коричневый 3G, прямой зеленый G, прямой темно-зеленый, конго коричневый G, прямой прочный черный HW и глубоко-черный экстра. Приведено строение красителей и продуктов их расщепления. Продукты восстановления подвергнуты хроматографированию на бумаге с применением NH_4OH или $FeCl_2$ в качестве окрашивающих реагентов и смеси бутилового спирта с конц. HCl (4 : 1) в качестве проявляющего р-рителя. Установлены характерные окраски и величины R_f продуктов восстановления. В. Уфимцев

13190 П. Моноазокрасители и их получение (Monoazo dyestuffs and process for their manufacture) [Sandoz, Ltd]. Англ. пат. 731448, 8.06.55

Моноазокрасители общей ф-лы (I) (R — алкилен; X — H, Br, алкил или алкил-SO_2-группа; Y — H или алкил; Z — алкил или оксиалкил) получают сочетанием соответствующих диазотированных нитроанилинов, преимущественно в кислой среде с третичными ароматич. аминами. В частности, указаны в качестве диазосоставляющих: 2,6-дибром-, 2-бром-6-хлор-, 2-бром-6-алкилсульфонил-, 2-бром-6-алкил- (напр., метил) и 2-бром-4-нитроанилины; в качестве азосоставляющих: N-метил-, N-этил-, N-оксиэтил-, N-оксипропил- и N-оксибутил-N-цианэтиланилины, N-метил-, N-этил- и N-оксиэтил-N-цианметиланилины, 1-(N-метил-N-цианэтил)-,1-(N-этил-N-цианэтил)- и 1-(N-оксиэтил-N-цианэтил-)-3-метиланилины. Получаемые красители окрашивают полиамидные, полиэфирные и волокна ацетатного шелка в желтовато-коричневые до красных цвета. Приведены примеры применения некоторых вышеназванных компонентов для синтеза красителей для ацетатного шелка. В. Уфимцев

13191 П. Азокрасители. Мюллер, Шмид (Azo dyestuffs. Mueller Willy, Schmid Max) [Ciba Ltd]. Канад. пат. 511166, 22.03.55

Патентуются азокрасители общей ф-лы R′—N=N—R″ (R′ — остаток диазосоставляющей; R″— остаток ариламида β-кетокарбоновой к-ты, связанный с азогруппой атомом C, соседним с карбоксильной группой β-кетокарбоновой к-ты; эта карбоксильная группа подвергнута функциональному превращению и содержит остаток сернокислого эфира лейкосоединения антрахинонового ряда, содержащего амидный атом N в β-положении антрахинонового ядра). В частности, приведены азокрасители общей ф-лы (I) у которых R — остаток диазосоставляющей бензольного ряда, не содержащей групп, способствующих растворению (напр., *n*-толил). В. Уфимцев

13192 П. Способ получения азокрасителей, нерастворимых в воде. Петерсен, Митровский (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen. Petersen Siegfried, Mitrowsky Alexander) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 927286, 31.05.55

Нерастворимые в воде азокрасители получают сочетанием диазотированных или *бис*-диазотированных аминов ароматич. или гетероциклич. рядов с N-(2-нитро-1-арилэтил)-анилинами или их замещ., способными к азосочетанию, причем компоненты не должны содержать карбоксильных или сульфогрупп. Получаемые красители растворяются в органич. р-рителях и пригодны для окраски лаков, восков, сапожных кремов и, в особенности, в качестве дисперсных красителей для ацетилцеллюлозных и полиамидных волокон; они обладают очень хорошей светопрочностью. Горячий р-р 13,8 ч. *п*-нитроанилина (I) в 30 ч. конц. HCl и 70 ч. воды выливают на лед, диазотируют 7 ч. $NaNO_2$ и разбавляют водой до 750 ч.; диазораствор приливают к прозрачному р-ру 25 ч. N-(2-нитро-1-фенилэтил)-анилина (II) в 750 ч. лед. CH_3COOH и через 24 часа отфильтровывают 32 ч. красного красителя, т. пл. 105—106°. 12,7 ч. *п*-хloranилина диазотируют в солянокислой среде 7ч. $NaNO_2$ и диазораствор приливают к 25 ч. II в 600 ч. HCOOH, получают краситель, окрашивающий ацетилцеллюлозные волокна в желтый цвет. Аналогичные красители получают сочетанием в лед. CH_3COOH (приведены диазо- и азосоставляющие и цвета выкраски красителя на ацетилцеллюлозных и полиамидных волокнах): 2-хлор-I → II, т. пл. 152—154°, оранжевый, красный; 2-нитро-4-хлоранилин → II, т. пл. 132°, оранжевый, красный; 2-метокси-4-нитроанилин (III) → II, т. пл. 164—166°, оранжево-красный краситель, —, —; 2-метил-I → II, т. пл. 141°, оранжево-красный краситель, —, —; I → N-[2-нитро-1-(*п*-нитрофенил)-этил]-анилин, т. пл. 146—148°, желтовато-оранжевый, желтовато-красный; *п*-аминобензофенон → II, т. пл. 148—150° (из CH_3OH), красновато-желтый, то же; I → N-[2-нитро-1-(*п*-хлор-(IV) или *м*-хлорфенил)-этил]-анилин (V), желтовато-оранжевый, красновато-оранжевый; III → IV или III → V, оранжевый, желтовато-красный; *п*-амино-ацетофенон → IV, красновато-желтый, желтовато-оранжевый; I или III → N-[2-нитро-1-(*м*-нитрофенил)-этил] -анилин, оранжевый, желтовато-красный; I → N-[2-нитро-1-(4′-хлорфенил)-этил]-*м*-хлоранилин, желтовато-оранжевый, красновато-оранжевый; I → N-(2-нитро-2-хлор-1-фенилэтил)-анилин, желтовато-оранжевый, красновато-оранжевый; I → N-(2-нитро-2-метил-1-фенилэтил)-анилин, оранжевый, желтовато-красный. 18 ч. ω-нитро-*п*-хлорстирола и 10,25 ч. свежеперегнанного анилина перемешивают 30 мин. при 100°, разбавляют эфиром и прибавлением конц. HCl осаждают хлоргидрат N-[2-нитро-1-(*п*-хлорфенил)-этил]-анилина, выход 80%, т. пл. 105° (осаждением петр. эф. из р-ра в хлф.). Аналогично получены остальные N-(2-нитро-1-арилэтил)-анилины. В. Уфимцев

13193 П. Азокрасители — производные моноэфиров гидрохинона. Серуто (Azo dyes derived from hydroquinone mono-ethers. Seruto Joseph) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2709698, 31.05.55

Патентуются моноазокрасители общей ф-лы 2,5-(OH)·(OR)C_6H_3—N=N—R′ (R — углеводородный остаток с ⩽ 10 атомами C; R′ — сульфированный арил, содержащий ⩽ 2 колец и единственную комплексную лакообразующую группу в орто-положении к азогруппе). В. Уфимцев

13194 П. Дисазокрасители (Colorants dis-azoïques nouveaux) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1094215, 16.05.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 1001 (франц.)]

Патентуются красители, получаемые обработкой в-вами, отдающими Cu, дисазокрасителей общей ф-лы (I) (один R′-сульфогруппа, другой R′—H; R — H или бензоил, фенильный остаток которого может содержать

I

метил, трифторметил, алкоксил или галоид; R″—метил или этил) в таких условиях, чтобы произошло расщепление групп OR″ с образованием *о*, *о*′-диоксиазо-Cu-комплексов. I окрашивают хлопок в синий цвет, очень прочный к свету. О. Славина

13195 П. Способ получения кобальтсодержащего азокрасителя (Verfahren zur Herstellung eines kobalthaltigen Azofarbstoffes) [Ciba Akt.-Ges.]. Швейц. пат. 297840, 16.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6141 (нем.)]

Моноазокраситель ф-лы (I) так обрабатывают при 70—80° р-ром Co-сульфата или Co-ацетата или свежеосажденным $Co(OH)_2$, что образуется комплекс из 2 молекул красителя, связанных 1 атомом Co; растворимый в воде порошок, окрашивающий шерстяные волокна из слабощел., нейтр. или уксуснокислой ванны в в красно-фиолетовый цвет, с хорошими прочностями к мокрым обработкам, карбонизации и декатировке. В. Уфимцев

13196 П. Способ получения кубовых красителей антрахинонового ряда. Браун, Вейссауэр (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe. Braun Willy, Weissauer Hermann) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 940243, 15.03.56

Эти красители получают р-цией производного *бис*-хлорхиназолина общей ф-лы (I) (R — H или галоид) с 2 молями способного переходить в куб. амина. 10 ч. I (R — H), 9,2 ч. 1-аминоантрахинона и 60 ч. безводн. $C_6H_5NO_2$ нагревают ~2 часа при размешивании при 180°, охлаждают до 100°, отфильтровывают выпавший краситель, промывают нагретым до 100° $C_6H_5NO_2$, затем C_6H_6 и сушат. Краситель очищают растворением 1 ч. его в 10 ч. конц. H_2SO_4 и выделением в форме хорошо кристаллизующегося сульфата путем разбавления 2 ч. воды, после чего подвергают обычной обработке; окрашивает хлопковые волокна из красно-фиолетового куба в светопрочный яркий желтый цвет. При аналогичной конденсации I (R — H) с 1-амино-5-бензоиламиноантрахиноном получают краситель, окрашивающий в желто-оранжевый цвет; при конденсации I (R — H) с 1,4-диамино-2-ацетилантрахиноном — краситель, красящий из коричнево-красного куба в оливковый цвет; при конденсации I (R — Cl в пара-положении) с 1-аминоантрахиноном — краситель, окрашивающий в зеленовато-желтый цвет. 5 ч. I(R—H), 6,9 ч. 4-амино-3′,5′-дихлорантрахинон-2,1 (N)-1′, 2′(N)-бензолакридона и 150 ч. фенола кипятят при размешивании 15 мин., охлаждают до 60°, прибавляют CH_3OH и выделившийся краситель промывают CH_3OH и сушат, после переосаждения из H_2SO_4, как это было выше указано, окрашивает из фиолетового куба в зеленый цвет. Получаемые красители обладают улучшенным сродством к растительным волокнам и лучшими прочностями, в частности к кипячению с содой, а также очень высокой светопрочностью. В. Уфимцев

13197 П. Способ получения промежуточного продукта антрахинонового ряда ((Verfahren zur Herstellung eines Zwischenproduktes der Anthrachinonreihe) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 300590, 16.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 26, 6140 (нем.)]

1-хлор-6-фторантрахинон (I) получают обработкой 6-фторантрахинон-1-сульфокислоты хлоратом щел. металла, целесообразно в водн. солянокислой среде при 80—100°. К р-ру 37 ч. Na-соли 6-фторантрахинон-1-сульфокислоты в 3000 ч. воды и 240 ч. конц. HCl в течение 2 час. при 90—95° по каплям приливают р-р 130 ч. $NaClO_3$ в 330 ч. воды и размешивают до полного прекращения выделения хлорпроизводного. Фильтруют горячим, промывают кипящей водой и сушат; получают неочищ. I, который после кристаллизации из лед. CH_3COOH имеет т. пл. 191—192°. I применяют в качестве промежуточного продукта для кубовых красителей. В. Уфимцев

13198 П. Способ получения 1-амино-4-оксиантрахинона. Бансё (1-アミノ-4-オキシ・アントラキノンの製造法・番匠吉衛),[工業技術院長], Когё гидзюцу интё]. Япон. пат. 5236, 21.08.54

Взаимодействием лейкохинизарина (I) или смеси I и хинизарина (II) с мочевиной или NH_4OCN или другими соединениями, образующими мочевину в условиях р-ции, получают 1-амино-4-оксиантрахинон (III). 24,2 *г* I (полученного восстановлением II $Na_2S_2O_4$ в в присутствии едкой щелочи) смешивают с 60 *г* технич. мочевины, прибавляют 200 *г* бутилового спирта, размешивают 30 мин. при 20°, а затем при перемешивании в течение 20 час. кипятят (при т-ре 100—120°) на масляной бане, по окончании р-ции отгоняют р-ритель с водяным паром и выделяют 24 *г* неочищ. III. Для очистки его смешивают с 800 *г* 60%-ной H_2SO_4, нагревают при перемешивании 1 час при 130°, отфильтровывают горячим от небольшого кол-ва темного нерастворимого остатка и по охлаждении фильтрата отфильтровывают желтовато-коричневые иглы сульфата III, которые разлагают водой с образованием чистого III, выход 21,6 *г*, красные иглы, т. пл. 215°. Аналогично из 14,2 *г* I, 10 *г* II, 60 *г* мочевины и 200 *г* бутилового спирта получают 24,2 *г* III; из 24,2 *г* I, 85 *г* этилуретана, 200 *г* C_6H_5Cl (20 час., 110°) — 18,5 *г* III; из 24,2 *г* I, 60 *г* NH_4CNO, 200 *г* бутилового спирта и 15 *г* 5%-ной HCl (нагревание 2 часа до 100° и 15 час. при кипении) — 18 *г* III. 24,2 *г* I, 60 *г* мочевины и 200 *мл* лед. CH_3COOH размешивают 30 мин. при 20°, смесь кипятят ~ 15 час. при перемешивании; р-ция заканчивается, когда цвет р-ра меняется из коричневого в красный. Из реакционной смеси регенерируют CH_3COOH и выделяют 20,8 *г* III. Полученный III применяют в качестве красного красителя для ацетилцеллюлозных и синтетич. волокон, а также в качестве промежуточного продукта для получения других красителей. В. Уфимцев

13199 П. Получение нитроантрахиноновых красителей. Салвин, Адамс ((Production of anthraquinone dyestuffs. Salvin Victor S., Adams John R., Jr) [Celanese Corp. of America]. Канад. пат. 510479, 1.03.55

Антрахиноновые красители общей ф-лы (I) (R — алкил или оксиалкил; n=1—5) получают каталитич. р-цией в водн. среде 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты с амином общей ф-лы $H_2N—(CH_2)_nOR$, а затем цианированием полученного продукта путем обработки цианидом щел. металла в водн. среде, содержащей буферную соль (напр., Na-борат). В частности, указаны: а) выполнение р-ции в течение 12—16 час. при 75—90° с применением буферной соли в кол-ве, достаточном для поддержания pH среды ~ 9,2—9,5, и 8,5—17 молей цианида щел. металла на каждый моль исходного антрахинонового соединения; и б) ~1 моль 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты обрабатывают ~ 8 молями β-метоксиэтиламина в водн. среде, содержащей Cu-ацетат в качестве катализатора и соду для связывания выделяющейся к-ты. Полученную 1-амино-4-(β-метоксиэтиламино)-антрахинон-2-сульфокислоту обрабатывают 8,5—17 молями NaCN 12—16 час. при 75—90° в водн. среде, содержащей 8,5—17 молей KH_2PO_4 (на каждый моль исходной антрахинонсульфокислоты), через реакционную смесь пропускают воздух и выделяют 1-амино-2,3-дициан-4-(β-метоксиэтиламино)-антрахинон. В. Уфимцев

13200 П. Способ получения фталоцианинов кобальта (Procédé de production de phtalocyanines de cobalt) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1088720, 9.03.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 552 (франц.)]

Для получения фталоцианинов Co применяют р-ры в-в, получаемых по франц. пат. 1007346, р-цией комплексных соединений Co с полиаминами. О. Славина

13201 П. Способ получения уксуснокислой соли *п*-аминодифениламина. Кимура (pアミノヂフェニルアミンアセタートの製造法. 木村武), [三共株式會社], Санкё кабусики кайся]. Япон. пат. 2771, 25.04.55

п-Аминодифениламин (I) получают восстановлением оранжевого IV щел. р-ром гидросульфита и обработкой CH_3COOH переводят его в уксуснокислую соль, применяемую для окраски меха и волос. 145 *г* оранжевого IV прибавляют к р-ру 100 *г* NaOH в 2780 *мл* воды, нагревают до 50° и при перемешивании добавляют 160 *г* $Na_2S_2O_4$, смесь перемешивают 1 час. при 60—100°, прибавляют NaOH до сильнощел. р-ции и извлекают I 1 *л* C_6H_6, экстракт промывают водой, отгоняют 300 *мл* C_6H_6 и подкислением остатка CH_3COOH до слабокислой р-ции получают 70 *г* уксуснокислой соли I, выход 70%, т. пл. 73—75°. В. Каратаев

13202 П. Диалкиламинобензилиденовые красители. Киз, Брукер (Dialkylaminobenzylidene dyes. Keyes Grafton H., Brooker Leslie G. S.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 519391, 13.12.55

Патентуются диалкиламинобензилиденовые красители общей ф-лы HO — C(O) — Q — C(O) — NH — D — C(O)— — C(CN) = CH — D′ — N(R)R′ (D и D′ — *п*-арилен бензольного ряда; Q — 2-валентный углеводородный остаток с 2—3 атомами C или *о*-арилен бензольного ряда; R и R′ — алкил) и их карбоновые соли. В частности указаны: а) красители общей формулы *п*-[*о*-(COOH)C_6H_4— — COHN]C_6H_4 — C(O) — C(CN) = CH — C_6H_4 — N(R)R′-*п*, где R — алкил с 1—4 атомами C; б) способ получения диалкиламинобензилиденовых красителей р-цией фталевого ангидрида с α-(*п*-аминобензоил)-α-(*п*-диэтиламинобензилиден)-ацетонитрилом или малеинового ангидрида с α-(*п*-аминобензоил)-α-(*п*-ди-*н*-бутиламинобензилиден)-ацетонитрилом в пиридине и обработкой реакционной смеси HCl (к-той) для освобождения полученного красителя из его пиридиновой соли. В. Уфимцев

13203 П. Пиррольные красители и способ их получения. Рид (Pyrrole dyes and methods of making them. Reed Kenneth J.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2725378, 29.11.55

Монометиновые красители получают нагреванием 5-алкилпиррола, не содержащего заместителей в положении 3, содержащего алкил, циклоалкил, фенил, пиридил или анилиногруппу в положении 1, и алкил или фенил в положении 2, с HCOOH. При этом HCOOH применяют по крайней мере в эквивалентном соотношении к указанному пирролу. В. Уфимцев

13204 П. Окситетрагидрокарбазолы. Лонг (Hydroxytetrahydrocarbozoles. Long Robert Sid-

н е у) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2731474, 17.01.56

Производные тетрагидрокарбазола, легко превращаемые в соответствующие карбазольные производные и близкие по строению к *п*-хлоранилиду 2-оксикарбазол-3-карбоновой к-ты и его аналогам, общей ф-лы (I) (Т— тетрагидрокарбоциклич. остаток бензольного или нафталинового ряда; В — замещ. бензольное кольцо, содержащее по крайней мере оксигруппу) получают конденсацией соответствующего оксифенилгидразина с циклогексаноном (II) или его производными; полученные продукты перегруппировывают и циклизуют в тетрагидрокарбазолы, содержащие в замещ. ароматич. ядре по крайней мере оксигруппу. Полученные тетрагидрокарбазольные производные могут быть дегидрированы до соответствующих карбазольных производных, напр. нагреванием в присутствии Pd-черни. Патентуется получение *п*-хлоранилида 2-окси-5, 6, 7, 8-тетрагидрокарбазол-3-карбоновой к-ты (III) (к-та —IV) следующим образом: а) диазотируют 4-аминосалициловую к-ту (V) и обработкой диазосоединения Na-гидросульфитом в водн. среде превращают в 4-гидразиносалициловую к-ту (VI); б) р-цией VI с II получают циклогексанон-4-карбокси-3-оксифенилгидразон (VII); в) VII нагревают в кислой среде, причем происходит перегруппировка и циклизация с образованием IV; г) р-цией IV с *п*-хлоранилином (VIII) получают III; указанные промежуточные и конечный продукты выделяют из реакционной массы. По другим вариантам сначала ацилированную V превращают в *п*-хлоранилид ацил-V, который деацилируют, а затем диазотируют, восстанавливают, конденсируют с II или его производными и полученный *п*-хлоранилид VII превращают в III, или *м*-аминофенол превращают в *м*-оксифенилгидразин, который конденсируют с производным II, а затем циклизуют в производное I. 76,5 ч. V, 175 ч. воды, 115 ч. 20%-ного р-ра NaOH и 35 ч. $NaNO_2$ постепенно при размешивании при 0—5° прибавляют к 500 ч. 5 н. HCl, размешивают до окончания диазотирования, а затем прибавляют к суспензии 435 ч. Na-гидросульфита и 205 ч. Na-ацетата в 500 ч. воды при 5° и размешивают до окончания р-ции, осадок отфильтровывают, растворяют в разб. р-ре соды, фильтруют и сильно подкисляют фильтрат HCl (к-той) до осаждения хлоргидрата VI, отфильтровывают и промывают. 100,9 ч. хлоргидрата VI растворяют в 1600 ч. воды при 70°, прибавляют 48,2 ч. II и выдерживают при 60° до окончания р-ции, по охлаждении отфильтровывают VII, т. пл. 183° (разл., из сп.). 10 ч. VII суспендируют в 50 ч. лед CH_3COOH, насыщ. HCl-газом, и размешивают при 85° до окончания р-ции, выливают в 100 ч. льда и подщелачивают содой, фильтруют и подкислением выделяют IV, т. пл. 230—232° (разл.). IV получают также размешиванием 0,525 ч. VII в 20 ч. 10%-ной H_2SO_4 при 20°, а затем нагреванием до кипения; дальнейшая обработка реакционной смеси аналогична с описанной выше. К смеси 8 ч. IV, 43 ч. толуола и 4,85 ч. VIII приливают при 70° 2,08 ч. PCl_3 и кипятят до окончания р-ции, по охлаждении отфильтровывают III; непрореагировавшую IV удаляют из осадка извлечением водн. р-ром соды. К р-ру 76,5 ч. V и 106 ч. соды в 500 ч. воды постепенно приливают 102 ч. $(CH_3CO)_2O$, размешивают до окончания (в основном) р-ции и подщелачивают 100 ч. 10%-ного водн. р-ра соды, дополнительно прибавляют 26 ч. $(CH_3CO)_2O$ и 100 ч. 10%-ного р-ра соды и размешивают до окончания р-ции, разбавляют 300 ч. воды, нагревают до растворения и подкислением конц. HCl выделяют ацетил-V. Смесь 90 ч. ацетил-V, 600 ч. толуола нагревают до 45°, прибавляют 64,5 ч. VIII, нагревают до 70° и постепенно при 70—80° приливают 27,7 ч. PCl_3, после чего кипятят до окончания р-ции, по охлаждении отфильтровывают *п*-хлоранилид ацетил-V и обработкой осадка 10%-ным р-ром соды извлекают непрореагировавшую ацетил-V. 126 ч. *п*-хлоранилида ацетил-V кипятят в р-ре 18,2 ч. NaOH в 218 ч. воды до окончания р-ции, причем во время р-ции добавляют еще 18,2 ч. NaOH в 164 ч. воды, подкислением лед. CH_3COOH выделяют *п*-хлоранилид V, который отфильтровывают и очищают растворением в конц. HCl и подщелачиванием фильтрата, т. пл. его хлоргидрата 201—202° (из сп.+ конц. HCl). 145,2 ч. *п*-хлоранилида V смешивают с 222 ч. воды, 127,5 ч. 5 н. NaOH и р-ром 38,8 ч. $NaNO_2$ в 55,5 ч. воды и при 0° приливают к 5 н. HCl, полученную диазосуспензию постепенно приливают к р-ру 240 ч. Na-сульфита и 114 ч. Na-ацетата в 1110 ч. воды при 10° и размешивают при нагревании до 20° до окончания р-ции, продукт отфильтровывают и очищают растворением в водн. NaOH с прибавлением угля и вновь выделяют подкислением лед. CH_3COOH *п*-хлоранилид VI, т. пл. 198° (разл.). Р-р 5 ч. *п*-хлоранилида VI в 125 ч. спирта кипятят с 1,98 ч. II до окончания р-ции, по охлаждении разбавляют 200 ч. воды и отфильтровывают *п*-хлоранилид VII, т. пл. 228—229° (из водн. CH_3OH). 10 ч. *п*-хлоранилида VII кипятят в 50 ч. лед. CH_3COOH, насыщ. HCl-газом до окончания р-ции, по охлаждении разбавлением 200 ч. воды выделяют III, т. пл. 182—198° (из сп.). Р-р 54,6 ч. *м*-аминофенола в 500 ч. 5 н. HCl при 0—30° диазотируют 35 ч. $NaNO_2$ в 50 ч. воды, диазораствор приливают к суспензии 435 ч. Na-гидросульфита и 206 ч. Na-ацетата в 500 ч. воды при 5—10°, фильтруют, к фильтрату прибавляют 49,1 ч. II и размешивают до окончания р-ции, при 10° отфильтровывают циклогексанон-*м*-оксифенилгидразон, т. пл. 49° (из водн. сп.); 5 ч. последнего размешивают в 25 ч. лед. CH_3COOH, насыщ. HCl-газом, до окончания р-ции, отфильтровывают смесь изомерных хлоргидратов окситетрагидрокарбазола и NH_4Cl, осадок извлекают кипячением с 16 объемн. ч. лед. CH_3COOH, фильтруют при 20° для удаления NH_4Cl и выливанием в воду выделяют смесь изомерных оснований, кристаллизацией из ксилола выделяют 2-окситетрагидрокарбазол, т. пл. 162—163°, 4-изомер остается в маточном р-ре и легко может быть выделен. III может быть дегидрирован до *п*-хлоранилида 2-оксикарбазол-3-карбоновой к-ты, являющегося важной азосоставляющей для холодного крашения. Следует отметить: а) в описываемом способе получения карбазольных производных нет необходимости выделения из реакционной среды гидразинов для дальнейшей р-ции со II; б) замыкание цикла осуществляется в кислой среде (напр., H_2SO_4) в различных условиях, лучшие результаты получены с CH_3COOH насыщ. HCl; р-ция осуществляется и с производными II, не содержащего заместителя в орто-положении к кетогрупе (напр., с алкилциклогексаноном или с бензоциклогексаноном).

В. Уфимцев

См. также: Азокрасители 11985. Трифенилметановые 11982. Цианиновые 11746. Прочие 11723, 13164

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *О. В. Матвеева, А. И. Матецкий*

13205. Цианэтилирование хлопка. Комптон, Мартин, Уорд, Барбер (The cyanoethylation of cotton. Compton Jack, Martin W. H., Word B. H., Jr, Barber Richard P.), Text. Res. J., 1956, **26**, № 1, 47—66 (англ.)

Выполнены лабор. и полупроизводственные опыты

цианэтилирования хлопка в волокне, пряже и ткани в жидкой фазе по двухванному способу с предварительной пропиткой р-ром NaOH и последующей р-цией с жидким акрилонитрилом (I) и по одрованному способу с обработкой дисперсией NaOH в I, а также в газообразной фазе путем пропитывания р-ром NaOH и обработки парами I. В обоих случаях применены как периодич., так и непрерывные способы. Лабор. опыты выполнены в аппарате паковочной системы на один патрон. Образцы отваренного и отбеленного миткаля длиной 3,7 *м* свертывали в полосы шириной 14,5 *см*, навивали на патрон диам. 1,5 *см* и закрепляли с помощью тесьмы. Ткань обрабатывали 15 мин. р-ром NaOH (5,5 *л*), содержащим 0,1% смачивателя тергитол P-28, при циркуляции с переменой направления через каждые 2 мин. После отжима в центрифуге (2 мин.) патрон с тканью возвращали в аппарат и обрабатывали при циркуляции 5,5 *л* акрилонитрила. Установлена зависимость между условиями обработки и кол-вом NaOH, поглощенным целлюлозой, выходом цианэтилата (по содержанию N в целлюлозе) и образованием побочного продукта оксидипропионитрила (II). Соотношение конц-ий NaOH на волокне и в р-ре (в *мл* на 1 *г* волокна) составило при 20° от 2,1 при 0,11%-ном р-ре до 1,2 при 11%-ном р-ре. В области конц-ий 0,25—3% соотношение остается постоянным (~1,75). Степень цианэтилирования повышается при увеличении конц-ии р-ра NaOH и повышении т-ры I от 46 до 85°. Скорость цианэтилирования понижается с увеличением времени обработки и увеличивается с повышением т-ры. При 85° и содержании N в хлопке 4,4% соотношение II/I составило 20,0. В полупроизводственных условиях на аппаратах большей вместимости обрабатывали пряжу и хлопок в форме холста. I вводили в аппарат после вытеснения воздуха азотом; обработку 24 *кг* пряжи производили 30 мин. при 68°. Затем NaOH нейтрализовали 25% фосфорной к-той (до pH 5—6) и пряжу промывали 4 раза водой. Достигнута равномерная обработка как суровой, так и отваренной и беленой пряжи (и хлопка) с содержанием N 4,0± ±0,3%. Обработку расшлихтованной ткани производили на плюсовке (пропитка NaOH) и герметизированной роликовой красильной машине (цианэтилирование). Получены ткани (до 16 тыс. *м*) с содержанием N 3,58—4,48%. Непрерывное цианэтилирование осуществляли на лабор. установке из 5 последовательно соединенных щелевых плюсовок, расположенных уступами и закрытых общим герметизированным кожухом. Скорость движения ткани от 0,45 до 0,9 *м/мин*. При одрованной обработке, производившейся в той же (периодич.) аппаратуре, что и двухванная, р-р NaOH (с добавкой смачивателя) смешивали с I до ввода волокнистого материала. Материал обрабатывали эмульсией NaOH при модуле ~ 1 : 10, 30 мин. при 24° и 30 мин. при 38°; скорость циркуляции составляла ~120 *л/мин*. Обработку хлопчатобумажного корда I в паровой среде по непрерывному двухванному способу производили в спец. аппаратуре, с щелевыми затворами из расплавленного металла (при 75°). Во всех случаях цианэтилирование протекает с миним. изменением морфологич. структуры волокна хлопка. Образующийся продукт устойчив к действию микроорганизмов, кислот, к тепловой и абразивной обработке. Повышается накрашиваемость всеми классами красителей. Наиболее экономичны одрованная периодич. обработка в аппаратах и двухванная обработка в парах I. Л. Беленький

13206. **Влияние распределения метоксильных групп на некоторые текстильные свойства волокон метилированного хлопка. Ривс, Армстронг, Блоуин, Маззено** (The effect of the distribution of methoxyl groups upon some textile properties of methylated cotton fiber. Reeves Richard E., Armstrong Anne C., Blouin Florine A., Mazzeno Laurence W., Jr), Text. Res. J., 1955, 25, № 3, 257—261 (англ.)

Метилирование целлюлозы проводилось обработкой мотков нитей различных структур, а также мерсеризованных нитей диазометаном (I) и диметил сульфатом и щелочью (II) в различных условиях. Степень метилирования целлюлозы I в случае мерсеризованных нитей была достигнута до 16%, а немерсеризованных до 8%. Прочность нитей в сухом состоянии практически не изменялась, а в мокром состоянии несколько снизилась; по жесткости образцы остались без заметного изменения, но с повышением степени метилирования повысились противогнилостные свойства. Степень метилирования целлюлозы II доводилась до 12%. Прочность в сухом состоянии для этих образцов не изменилась, но сильно понизилась в мокром состоянии при содержании метоксильных групп (МГ) > 10%. С возрастанием содержания МГ образцы приобрели повышенную жесткость, а по противогнилостным свойствам не отличались от необработанного хлопка. Различие свойств нитей с одинаковым содержанием МГ, но полученных различными способами, может быть объяснено различным расположением МГ в целлюлозе. Для определения соотношения между числом замещ. и незамещ. глюкозных остатков метилированный продукт подвергали гидролизу до образования моносахаридов и определяли содержание в гидролизате редуцирующего сахара. В результате установлено, что способ метилирования не оказывает заметного влияния на число незамещ. глюкозных остатков при любой степени замещения. Для выяснения различия в расположении МГ при разных способах метилирования был произведен частичный гидролиз, после чего определены потеря в весе и содержание оставшихся МГ. Установлено, что при метилировании (I) замещающие группы сконцентрированы в зонах волокна, более подверженных гидролизу, что и проявляется в непосредственном уменьшении содержания МГ в остатке после кислотного гидролиза. В случае же метилирования (II) сначала происходит потеря в весе, не сопровождаемая заметным уменьшением содержания МГ, что указывает, что потеря МГ происходит не за счет расщепления эфирных связей, а за счет растворения метилированных глюкозных остатков. Наибольшее сохранение исходных свойств волокна и придание ему противогнилостности при степени замещения 0,25—1,0 на каждый глюкозный остаток могут быть достигнуты при проведении замещения в условиях миним. набухания, которое хотя и повышает степень замещения, но ведет к неравномерному распределению МГ и снижению противогнилостных свойств. З. Панфилова

13207. **Исследование химической модификации шелка. Часть 4. Формализация фиброина шелка действием гексаметилентетрамина. Оку, Симидзу** (絹の品質の化學的強化改善に關する研究. 第4報Hexamethylenetetramine によるフォルマール化について. 奥正巳, 清水周), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1954, № 10, 487—491 (япон.; рез. англ.)

Проведенные (в развитие предыдущих работ) обработки шелка вместо CH_2O кислыми р-рами гексаметилентетрамина (0,5—1%-ный р-р $(CH_2)_6N_4$ с добавкой 8 *г-экв* CH_3COOH; длина ванны 1 : 50; 90°, 40—60 мин.) установили, что фиброин шелка в этих условиях присоединяет 0,7% CH_2O при снижении растворимости в щелочи до 0,4% (снижение против соответствующего показателя для исходного шелка в 6 раз). Обработка заметно повышает прочность волокна (особенно во влажном состоянии) и обеспечивает величину соотношения между показателями прочности в мокром и в сухом виде, приближающуюся к выявленной для найлона (92,5%). Формализованный по этому способу фиброин нерастворим в реактиве Швейцера и обнаруживает более

значительное снижение сродства к красителям и способности к абсорбции брома, чем образцы, обработанные CH_2O. Это позволяет предполагать, что обработка $(CH_2)_6N_4$ приводит к образованию поперечных связей между остатками не только серина, но и тирозина. Совпадение характера рентгенограмм для образцов исходного и обработанного шелка свидетельствует о том, что формализация распространяется лишь в пределах аморфной (но не кристаллич.) части структуры. В связи с большей эффективностью действия $(CH_2)_6N_4$ сравнительно с CH_2O при одинаковой стоимости обработки новый способ получает преимущественное значение для пром-сти. Часть 3 см. РЖХим, 1957, 9559. К. Шафир

13208. Смазочные масла в трикотажной промышленности. Карретт (Lubricating oils in the hosiery and knitwear trade. Carrette G. V.), Text. Mercury and Argus, 1954, 130, № 3397, 873—875, 876 (англ.)

В трикотажной пром-сти широко применяются масла (М) для замасливания волокон и смазки машин. Возможность попадания М на волокна заставляет при подборе М учитывать их цвет, запах, смазочное действие, вязкость, корродирующие свойства, способность образовывать стабильные эмульсии и легко смываться. Исходными материалами для получения замасливающих эмульсий являются омыляемые животные и растительные М невысыхающего типа, минер. М различной вязкости, сульфированные М, синтетич. эмульгаторы. Требования к замасливателям уточняются применительно к отдельным видам волокон (шерсть, хлопок, найлон, шелк, вискоза). З. Панфилова

13209. Валка шерстяных тканей. I, II. Белвуд (Woolen cloth milling. I. II. Bellwood L.), Text. Manufacturer, 1956, 82, № 975, 147—149; № 977, 253—255 (англ.)

Сопоставление кислотной, щел. и нейтр. валки показывает, что кислотная валка экономичнее щел., так как протекает значительно быстрее, обеспечивает более высокую прочность и удлинение ткани, а для окрашенных тканей — сохранение яркости и чистоты расцветки при отсутствии заломов и належек. Но при этом ткань делается грубее (для предупреждения добавляется к-те ализариновое масло); получаемый застил оказывается недостаточным для ворсованных тканей, а также требуется спец. антикоррозийное оборудование. Валка без предварительной промывки, применяемая для низкосортных тканей из коротковолнистого сырья, дает сокращение кол-ва угаров и более плотную ткань, но вызывает затруднения при последующей промывке ткани и не обеспечивает яркости окрасок. Наиболее распространено применение в валке, проводимой после промывки, р-ров мыла. Необходимо оборудовать сукновальные машины pH-метрами, термометрами, приспособлением для механич. залива р-ров, обогревателем под ложным дном. Применение синтетич. препаратов особенно эффективно при валке смешанных тканей. А. Болденко

13210. Термическая стабилизация найлоновых тканей. Фурвик, Бернщёльд, Грален (Heatsetting of nylon fabrics. Furvik N. B., Bernskiöld A., Gralén N.), J. Text. Inst., 1955, 46, № 10, T662—T667 (англ.)

Термическая стабилизация (ТС) найлона придает нитям постоянство размеров и формы, а потому повышает устойчивость к сминанию. ТС считается удовлетворительной, если стабилизованное изделие после обработки кипящей водой в течение 30 мин. дает усадку $\leqslant 1\%$. ТС осуществляют, подвергая волокно обработке паром под давлением или применяя сухое нагревание. В процессе ТС нагревание временно разрушает связи между макромолекулами и вызывает релаксацию последних, после чего связи восстанавливаются снова. Для оценки эффективности ТС наиболее пригоден метод, основанный на измерении сопротивления сминанию образцов, предварительно замоченных при 60° в воде с несколькими каплями смачивателя. Установлено, что достигаемая степень стабилизации определяется факторами длительности обработки и т-ры. Но параметры процесса должны устанавливаться в пределах, не вызывающих разрушения изделия. При проведении ТС путем обработки паром т-ру устанавливают более низкую, чем при применении сухого нагревания. Напр., обработка насыщ. паром при 134° в течение 2 мин. дает те же результаты, что и сухое нагревание при 205° в течение 2 мин. или при 220° в течение 30 сек. В. Штуцер

13211. Новая фабрика по крашению пряжи. Лондон (Reeves Bros. completes its new yarn dyehouse. London Michael), Text. World, 1954, 104, № 11, 148—150 (англ.)

Описание оборудования и организации работы. ф-ки. П. Морыганов

13212. Некоторые опытные данные по крашению при высоких температурах. Роджерс (Some practical aspects of high temperature dyeing. Rogers W. F.), Text. J. Australia, 1955, 29, № 11, 1400—1404 (англ.)

Преимущества крашения при т-ре $> 100°$: 1) получение прочных окрасок новых синтетич. волокон; 2) сокращение длительности процесса; 3) большая равномерность окраски. Выявлена возможность крашения в этих условиях, помимо синтетич., также хлопка, искусств. целлюлозных волокон, шерсти при использовании красителей различных групп; однако при этом требуется особо тщательный контроль и регулирование процесса, а также затрудняется подгонка окраски под заданный цвет. А. Болденко

13213. Об изменении окрасок кубовыми и нерастворимыми азокрасителями после мыльной обработки. Иосс (Ueber die Veränderung von Küpen- und Naphtolfärbungen beim nachträglichen Seifen. Joss Kurt), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1953, 8, № 11, 497—504, № 12, 548—555 (нем.)

Исследовано влияние т-ры (до 140°), длительности мыльной обработки (до 2 час.), а также величины pH применяемого р-ра на изменение оттенка (контроль трехцветных координат— X, Y, Z) и прочность к трению, свету и хлору окрасок красителями: диброминдиго (I), хлориндантреном (II) и дибензантроном (III). При 90° изменение оттенка прекращается для окрасок II и III через 1 час, для I — не заканчивается даже в течение 2-х часовой обработки мылом, но при этом достигается повышение показателей всех видов прочности окраски. Наличие диспергаторов в р-ре мыла усиливает изменение оттенка. В нейтр. и слабокислой среде оттенок окраски и показатели прочности мало изменяются. Повышение т-ры сверх 100° резко изменяет оттенок и снижает прочность к трению. Обработка р-ром NaCl (30 *г/л*, 2 часа при 90°) мало влияет на прочность окраски. Нагревание (8 час. при 160°) ухудшает прочность окраски к трению. Исследовано влияние на окраски хлопчатобумажной ткани индигоидными, антрахиноновыми и бензантроновыми красителями: а) обработки (в запаянной трубке) при 140—150° водой (pH 6) и р-ром NaOH 1 *г/л* (начальное pH 9, конечное — 13,2); б) обработки в течение 1 часа при 90° р-рами H_2O_2 (10 *мл/л* 30%-ной H_2O_2, pH 5,8) и глюкозы (5 *г/л*, pH 5,8). В результате обработок водой и NaOH ухудшается прочность окраски к трению, улучшается прочность к свету и хлору. H_2O_2 вызывает потемнение дихлориндантрена (переход дигидразина в азин); глюкоза не изменяет оттенков. Во всех случаях под микроскопом (увел. $\times 3800$) не обнаружено изменения величины частиц красителей. Общие выводы по работе: характер изменения окрасок как кубовыми, так

и нерастворимыми азокрасителями в результате последующих обработок одинаков, но кубовые красители изменяются медленнее. Р-ры с хорошим моющим действием почти не изменяют прочности к трению. Понижение дисперсности красителей, их перемещение к каналу и наружной поверхности волокон, некоторое повышение светопрочности и прочности к хлору (у кубовых) определяется величиной pH, т-рой и длительностью воздействия, но не зависит от хим. состава ванн. Термич. действие влияет особенно заметно на нерастворимые азокрасители (возгонка); при 90° изменение оттенка наступает уже через 10 мин. и заканчивается через 1 час. Нагревание на воздухе не влияет на дисперсность; при этом оттенки «притупляются» в отличие от их «оживления» в результате мыльной обработки. Изменение красителей на волокне в значительной мере зависит от их хим. состава: оно более выражено в случае индигоидных и нерастворимых азокрасителей. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 9569. Л. Беленький

13214. **Новые исследования повреждений при хранении вискозного штапельного волокна, окрашенного красителем сернистым черным, и влияние различных заключительных после крашения обработок. Ничке** (Neuere Untersuchungen über Faserschädigungen durch Alterung von Schwefelschwarzfärbungen auf Viskosezellwolle bei verschiedener Nachbehandlung. Nitschke G.), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 4, 369—372 (нем.)

Красители сернистые черные, напр., получаемые из динитрооксидифениламина и динитрофенола, при нанесении на волокна (В) обнаруживают явление автоокисления с отщеплением H_2SO_4, вызывающей разрушение целлюлозных В. В проведенных опытах окрашивали ленту из вискозного штапельного В р-ром, содержащим 12% красителя, 12% Na_2S, 3% Na_2CO_3, 20% NaCl в течение 1 часа при 90°. В результате проведенных после пятикратной промывки заключительных обработок по различным вариантам установлено, что при сушке окрашенных В в условиях нормального климата (65% относительной влажности, т-ра 22°) или при 100—105° в течение 1—2 час. явления карбонизации не наблюдается. Сушка в этих условиях после обработки р-ром CH_3COOH (2 *г/л*) не изменяет, а после обработки р-ром Na_2CO_3 (2 *г/л*) незначительно ухудшает физ.-мех. свойства В. Сушка в течение 6 час. при 135° с периодич. обработкой влажным паром (по 1 мин. каждый час) приводит к значительному повреждению В. Сушка в этих условиях после обработки р-ром CH_3COOH (2 *г/л*) оказывается еще более разрушительной. Наоборот, после обработки р-ром соды (2 *г/л*) физ.-мех. свойства высушенных В остаются без изменений. Рекомендуется в случае, когда сушка после крашения проводится при умеренной т-ре, и окрашенные изделия не подвергаются длительному хранению в условиях высокой влажности и т-ры, применять тщательную промывку водой и заключительную нейтр-цию слабой органич. к-той. Но в случаях сушки при высокой т-ре и необходимости учитывать вероятность хранения в неблагоприятных условиях следует обработку к-той заменять обработкой слабой щелочью. А. Яшунская

13215. **Крашение шерсти неопалатиновыми красителями. Вюрц** (La tintura della lana con i coloranti neopalatino. Wuerz Albrecht), Fibre e colori, 1955, 5, № 5, 175—177 (итал.)

Неопалатиновые красители содержат в молекуле 1 атом металла на 1 молекулу красителя и характеризуются высокой растворимостью и константой диссоциации при pH, близком к изоэлектрич. точке шерсти. Они хорошо выравниваются и пригодны для крашения тканей, пряжи и волокна. Гамма неопалатиновых марок охватывает желтые, оранжевые, красные, фиолетовые, синие и коричневые тона; все они очень устойчивы к свету кроме синих, у которых светоустойчивость несколько понижена. Крашение происходит в кипящей ванне с содержанием 1—3% выравнивателя и 3—4% H_2SO_4—(96%-ной) (или 4% HCOOH 85%-ной) и продолжается 1—1,5 часа (для очень плотных тканей и дольше). Чем дольше кипячение, тем прочнее окраска. Желтые, оранжевые и красные марки окрашивают шерсть и в нейтр. ванне с 1—3% выравнивателя. Слишком темный или неравномерно окрашенный материал исправляется 30-минутным кипячением с 3—4% выравнивателя и 4—5% H_2SO_4—(96%-ной). З. Бобырь

13216. **Крашение синтетических волокон. Айрольди** (La tintura delle fibre sintetiche. Airoldi Alberto), Laniera, 1955, **69**, № 1, 29—39 (итал.)

Для крашения синтетич. волокон необходимо: выбирать красители с малой величиной молекулы; проводить крашение при возможно высокой т-ре; применять в-ва, способствующие набуханию волокон. Разработаны режимы крашения: найлона (металлсодержащие красители при 120° в нейтр. среде); полиэфирных волокон (дисперсные и прямые красители при 70—120° и выше); орлона (кислотные, дисперсные, основные красители при 100° и выше); акрилана (кислотные, кислотнопротравные, дисперсные красители при 115—120°). Для полиэфирных волокон применим процесс термозоль, состоящий в пропитывании красящим р-ром, в высушивании и в фиксации красителя при высокой т-ре (2 мин. при 205°). Для акрилонитриловых полимеров и сополимеров разработан метод с применением ионов Cu^+. З. Бобырь

13217. **К вопросу систематики и технологии крашения синтетических волокон дисперсными красителями. Вебер** (Ein Beitrag zur Systematik und Technologie der Färbung der synthetischen Fasern mit Dispersionsfarbstoffen. Weber Franz), Z. ges. Textilind., 1956, 58, № 13, 516—518 (нем.)

Обзор способов крашения полиамидных, полиэфирных, полиакрилонитриловых и триацетатных волокон дисперсными красителями, включая методы крашения при повышенном давлении и т-ре, термозольный и с добавками интенсификаторов-носителей. Дана характеристика красителей в части светопрочности, способности к сублимации, пригодности для крашения отдельных разновидностей волокон, а также возможности использования для получения модных смесовых окрасок. Библ. 24 назв. К. Маркузе

13218. **Красители для крашения синтетических волокон. Поцца** (Coloranti per la tintura delle fibre sintetiche. Pozza Girolamo), Fibre e Colori, 1955, 5, № 12, 455—460 (итал.)

Наибольшее значение для синтетич. волокон получают методы крашения в условиях повышенного давления и т-ры > 100°. Технологич. комиссией международного комитета по искусств. и синтетич. волокнам на основе спец. обследования составлены списки красителей, пригодных для использования по этому методу. Д. Кантер

13219. **О статьях Пакшвера и других по крашению найлона. Стабс. Ответ автора. Пакшвер А. Б.** (Papers on nylon dyeing by Pakshver et al. Stubbs A. E., Author's reply. Pakshver A. B.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 182—183 (англ.)

Дискуссия по материалам статей А. Б. Пакшвера и др. (РЖХим, 1954, 35127, 37061; 1955, 4647)

13220. **Печатание трикотажных изделий. Линднер** (Das Bedrucken von Strickware. Lindner S.), Reyon. Zellwolle und and. Chemifasern, 1954, **32**, № 10, 626—627 (нем.)

Обзор способов печатания трикотажных изделий

(сетчатые шаблоны, аэрография, нанесение ворса).
З. Панфилова

13221. Химическая чистка в применении к современным тканям и аппаратам. Рингейссен (Le nettoyage à sec devant les tissus et apprêts modernes. Ringeissen M.), Teinture et nettoyage, 1956, 9, № 90, 17, 19, 21 (франц.)

Доклад о принципах выбора органич. р-рителей для хим. чистки (использование хлорпроизводных).
Л. Беленький

13222. Устойчивые к стирке аппреты. Штраух (Waschfeste Appreturen. Strauch G.), Melliand Textilber., 1955, 36, № 11, 1166—1168 (нем.)

Одним из основных требований к наносимым на ткани аппретирующим в-вам является устойчивость к стирке, определяемая преимущественно по изменениям веса аппретированной ткани после многократных воздействий, воспроизводящих стирку. Определение привеса ткани после обработки, а также потери веса после стирки затруднено влиянием поглощения влаги из окружающей атмосферы, а также неизбежными потерями мельчайших волоконец при механич. воздействиях применяемых при испытании. Поэтому предлагается заменить для целей испытания образцы тканей полосками фильтровальной бумаги, подвергаемыми обработке испытуемым аппретом по режиму обработки тканей и затем многократной стирке при последовательном определении веса полоски. Стирка производится в водн. р-ре, содержащем 3 *г/л* марсельского мыла и 2 *г/л* N_2CO_3 при 50—60° в течение 30 мин. Установлена полная идентичность результатов испытаний, получаемых для ткани и для фильтровальной бумаги при возможности более быстрого проведения последних.
З. Панфилова

13223. Исследование процессов, вызывающих полное фиксирование шерстяных изделий. I. Экспериментальный пресс и метод измерения блеска изделий. Окадзима, Иноуэ (毛織物のパーマネントセットに關する研究. 第1報. 仕上機のモデルと布の光澤測定法について. 岡島三郎, 井上哲男), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 3, 217—221 (япон.; рез. англ.)

Для исследования процессов заварки на крабб-машине и прессования шерстяных тканей изготовлен спец. пресс с поверхностью прессования 15×15 *см*, позволяющий проводить обработку образцов ткани в мокром и сухом состоянии при различных вариантах интенсивности и т-ры прессования. Степень полноты достигаемого фиксирования оценивается по устойчивости блеска обработанных изделий. А. Матецкий

13224. Влияние различных добавок к растворам смол на физические свойства обработанных текстильных материалов. Гарви (The effect of additives to thermosetting resin baths on the physical properties of the treated fabric. Garvey Thomas F.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 23, P791—P794 (англ.)

Исследование влияния добавок в р-ры синтетич. смол на сминаемость, эластичность, прочность на разрыв и на истирание обработанных тканей из целлюлозных волокон выявило, что различные добавки могут в значительной степени улучшить показатели указанных свойств. Результаты введения в р-р эластич. в-в и термопластич. смол во многом зависят от природы пленки, образующейся на поверхности волокон. При использовании в качестве добавок умягчающих и водоотталкивающих в-в улучшение физ. свойств волокна зависит от их замасливающей способности. Достигаемая несминаемость ткани значительно улучшается за счет введения в р-р препаратов аквапел S-437 и эмульсии 105. Эти же препараты, а также зелан АР способствуют повышению прочности. Сопротивление истиранию увеличивается за счет добавок хикара 1562 и аквапела S-437.
П. Морыганов

13225. Обработка целлюлозных тканей для придания несминаемости. Бохове, Схюринга (Quelques considérations fondamentales sur le traitement infroissable des tissus cellulosiques. Bochove C., van, Schuringa G. J.), Teintex, 1954, 19, № 7, 505—506, 509, 511—512, 515, 517—518 (франц.)

При обработке целлюлозных тканей для придания несминаемости мочевино-, меламино-, фенолформальдегидными смолами, а также CH_2O обычно увеличивается жесткость и уменьшается эластичность этих тканей. Избежать этого можно применением бифункциональных соединений с длинной парафиновой цепью, образующих между макромолекулами целлюлозы гибкие «мостики». В качестве таких в-в можно применять соединения диаминов алифатич. карбоновых к-т с CH_2O, отвечающих ф-ле: $HO—H_2C—NH—CO(CH_2)_nCO—NH—CH_2OH$, напр. производное диамина адипиновой к-ты ($n=4$). Образование «мостиков» с целлюлозой происходит в кислой среде (pH 2,5), при повышенной т-ре в условиях, когда неизбежна некоторая деструкция целлюлозы. Жесткость ткани после обработки не увеличивается, эластичность почти не уменьшается, но прочность снижается на ~ 20%. С. Савина

13226. Придание хлопчатобумажным тканям несминаемости. Дженнингс (Crease-resistant finishes on cotton. Jennings H. Y.), Text. Res. J. 1955, 25, № 1, 20—24 (англ.)

По одному из существующих взглядов на суть взаимодействия применяемых для придания тканям несминаемости мочевино- и меламиноформальдегидных смол с целлюлозой здесь происходит хим. процесс, а по другому — смолы после полимеризации лишь проникают и осаждаются механически внутри волокон. Второе мнение находит обоснование в восстановлении исходных свойств ткани после удаления нанесенных смол путем их гидролиза. Но при применении, напр., модифицированных мочевиноформальдегидных смол и других подобных продуктов, проявляющих в условиях нагревания в большей мере способность к хим. р-ции с целлюлозой, чем к конденсации, достигаемые изменения свойств оказываются устойчивыми. Это заставляет точно соблюдать режим процесса, так как необратимость р-ции не позволяет исправлять образовавшиеся пороки. Источником брака может являться также щелочность ткани, особенно после мерсеризации. Наличие щелочи ослабляет, или совершенно нейтрализует, действие катализаторов полимеризации. В связи с этим рекомендуется либо вводить нейтрализующие щелочь в-ва, либо соответственно увеличивать кол-во катализатора. Следует учитывать, что слишком быстрая сушка может вызвать миграцию смолы и ее неравномерное распределение. Ткань, которой придана несминаемость, может вызывать затруднения при раскрое и пошивке, если она не обладает термопластичными свойствами. При применении препаратов, придающих несминаемость, и особенно при их сопоставлении необходимо обращать внимание на степень их устойчивости в условиях нормального хранения и на создание однородных постоянных условий в этой части, а также в части применяемых режимов обработки. З. Панфилова

13227. Придание текстильным изделиям огнестойкости. Столбовский (L'ignifugation des textiles. Stolbowsky W.), Teintex, 1955, 20, № 2, 113, 115, 116, 119 (франц.)

Для придания целлюлозным изделиям огнестойкости применяют: фосфаты в смеси с меламиновыми смолами и с солями Sb; водн. р-ры хлорированных титановой и сурьмяной к-т; минер. соли-карбонаты Ca и Zn, борат Zn, SbO в диспергированном состоянии в хлориро-

ванном парафине и хлорированном каучуке; хлорвинил в комбинации с хлорированным парафином и SbO. С. Савина

13228. **Принципы и практика придания тканям невоспламеняемости. Уорд** (The principles and practice of the flameproofing of textiles. Ward F.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 10, 569—578 (англ.)

В отличие от огнестойких невоспламеняемые ткани разрушаются огнем, но не распространяют пламени и иногда не тлеют. При нагревании до 275° целлюлоза (I) выделяет в качестве продуктов сухой перегонки CO, CO_2 и воду, причем обугленный остаток может тлеть. Обработка, придающая невоспламеняемость, должна каталитически направлять разложение **I** в сторону образования меньшего кол-ва CO и большего CO_2, что достигается, напр., при применении Sb_2O_3, образующей мостики между макромолекулами **I**. Кроме того должны выделяться негорючие газы (напр., NH_3), защитное в-во должно плавиться, образуя покрытие на волокне, а также способствовать отводу тепла. Вместе с тем применяемые для обработки в-ва не должны: ослаблять ткани, портить ее вид и свойства наощупь, быть ядовитыми, кристаллизоваться во влажной атмосфере, давать привес $>$ 15—20% и тлеть. Для придания невоспламеняемости **I** применяют: обработки водорастворимыми в-вами (сульфамат аммония, смеси буры и борной к-ты, $ZnCl_2$); модифицирование **I** (образование сернокислого или фосфорнокислого эфиров, обработка хлористым тетракисоксиметилфосфонием); осаждение окислов металлов (препараты эрифон, титанокс FR, содержащие в своем составе хлорокиси Sb и Ti), проводимое иногда с дополнительным фиксированием синтетич. смолами. Создан ряд методов испытаний для оценки степени невоспламеняемости текстильных изделий, основанных на измерении скорости распространения пламени по образцу. В. Штуцер

13229. **50-летие применения гидросульфита и ронгалита. Янсон** (50 Jahre Hydrosulfit und Rongalit R. Janson A.), Melliand Textilber., 1956, **37**, № 1, 98—100 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

13230. **Исследование закрепителя ДЦМ.Ролл** (Studiu asupra fixatorubui D. C. M. Roll Erwin). Ind. textila, 1956, 7, № 1, 30—33 (рум.; рез. русс., нем.)

Закрепитель ДЦМ—продукт конденсации дицианамида с формальдегидом с содержанием соли меди. Разработанный метод колич. определения ДЦМ основан на окислении его $KMnO_4$ (I) в щел. среде. К 20 *мл* 1/100 н. **I** и 10 *мл* р-ра NaOH (30 *г* NaOH на 1 *л* р-ра) добавляют р-р ДЦМ и оставляют на 10 мин.; подкисляют 10 *мл* 50%-ной H_2SO_4, прибавляют 20 *мл* HCOOH (**II**) (3,4 *г* к-ты на 1 *л* р-ра) и 10 *мл* р-ра **I** и нагревают до 40—50°, р-р обесцвечивается, избыток **II** титруют **I**. Кол-во **I**, прореагировавшее с ДЦМ, находят по разности результатов титрования исследуемого р-ра и глухого опыта, проводимого в следующих условиях: в колбу вводят 20 *мл* **II**, подкисляют 5 *мл* H_2SO_4 и нагревают на водяной бане до 40—50°; прибавляют 10 *мл* р-ра сульфата марганца (50 *г* $MnSO_4 \cdot H_2O$ на 1 *л*) и 20 *мл* р-ра **I** и титруют избыток **II** р-ром **I**. Проверка методики проводилась с р-ром ДЦМ конц-ии 10 *г/л*. Построена кривая зависимости расхода **I** от содержания ДЦМ в анализируемом р-ре. В виду того, что при анализе рабочих р-ров ДЦМ получаются неточные результаты из-за перехода в р-р небольших кол-в красителей и других органич. в-в, также окисляющихся **I**, вносят поправку, определяя расход **I** на водн. р-р органич. в-в, полученный при обработке окрашенного материала дистилл. водой при 70° без ДЦМ. Показано, что рекомендуемая рабочая конц-ия 10 *г/л* ДЦМ завышена, так как такой р-р может служить 3—4 раза без подкрепления. Р-р ДЦМ с содержанием 2 *г/л* обеспечивает заметное повышение прочности окраски прямыми красителями к стирке. Для каждой комбинации красителей необходимо эмпирически установить потребное кол-во закрепителя. Содержание ДЦМ на волокне определяется по содержанию меди, если раньше не проводились обработки другими солями меди. Г. Маркус

13231. **Разрушение окрасок при действии света и погоды. Нидерхаузер** (Quelques observations sur la dégradation des teintures aux intempéries. Niederhauser J. P.), Teintex, 1956, 21, № 6, 456, 459, 461—462, 465, 467—471 (франц.)

Изучение влияния инсоляции под открытым небом в различных местностях и в различное время года на степень выгорания 38 окрасок красителями разных групп на хлопке и шерсти показало, что действие на окраску света и погоды значительно интенсивнее, чем воздействие дневного света на образцы, защищенные стеклом. Степень выгорания отдельных образцов под влиянием этих двух факторов не находится в прямой зависимости. Для оценки результатов выгорания окрасок на открытом воздухе не могут быть использованы голубые эталоны на шерсти, так как последние не дают в этих условиях правильной отстройки. Испытания устойчивости окрасок к действию света и погоды, выполненные в различное время года и в различных местностях Франции, не дали совпадающих результатов. Для отбора устойчивых к свету и погоде окрасок образцы необходимо инсолировать в течение нескольких недель, в различные периоды года. Результаты испытания окрасок на везерометре не обнаружили совпадения с полученными в условиях естественной инсоляции. Таким образом достаточно надежный метод характеристики устойчивости окрасок к действию погоды пока еще не разработан. К. Маркузе

13232. **Испытание прочности окрасок текстильных изделий. Аммахер** (Prüfung von Farbechtheiten an Textilien. Ammacher Günter), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 8, 828—829 (нем.)

В Германии разработаны в соответствии с положениями, утвержденными в 1953 г. Европейской континентальной конвенцией по прочности окрасок, методы испытаний прочности окрасок текстильных изделий к свету, стирке, воде, трению и др. Полное описание методов приведено в выпущенных инструкциях DIN №№ 53949—53976. В. Штуцер

13233. **Новые методы контроля способности вискозного штапельного волокна к окрашиванию. Флёри, Мебек** (Nouveaux tests pour le contrôle de l'affinité tinctoriale de la fibranne viscose en bourre. Fleury J. P., Meybeck J.), Bull. Inst. text France, 1956, № 59, 41—55 (франц.; рез. англ.)

Для оценки равномерности вискозного штапельного волокна в отношении способности к окрашиванию от соответствующих партий отбирают пробные образцы, которые подвергают лабор. крашению при модуле ванны 1 : 200 по двум способам: а) при 65° в течение 45 мин. 1% красителя солофенил голубого зеленоватого BL в присутствии 30% NaCl, б) при 65° в течение 2 час. 0,4% красителя диазоль чисто голубого 6В в присутствии 20% NaCl. Крашение ведут в стеклянных сосудах на водяной бане с термостатом, с применением спец. механич. мешалок, на которых укрепляются образцы. Образцы предварительно отваривают в мыльно-содовом р-ре, промывают, сушат и кондиционируют, отбирая затем для крашения усредненные и расчесанные пробы по 1 *г*. Окрашенное волокно сушат, расчесывают, раскладывают на белой бумаге, накрывают стеклом и подвергают колориметрированию в отраженном свете на фотоколориметре «Люметрон». Результаты испытания окрасок, полученных по способу «а», характеризуют различия в коэфф. диффузии красителя в волокно, а по способу «б» — различия в величине срод-

ства волокна к красителю. Предлагаемый метод дает хорошо воспроизводимые результаты испытания и пригоден для контроля качества продукции различных поставщиков. К. Маркузе

13234. **Исследование качества хлопка. III. Устойчивость к загрязнению. Гетчелл** (Cotton quality study. III. Resistance to soiling. Getchell Nelson F.), Text.Res. J.,1955,25, № 2, 150—194 (англ.)

Обзор. Рассмотрены: природа частиц загрязнений, степень их дисперсности, процесс проникновения, силы адгезии, характеристика ассортимента хлопчатобумажных и других тканей (распределенных по степени важности для них защиты от загрязнения), методы измерения степени загрязнения и грязеустойчивости, способа обработки хлопчатобумажных тканей для повышения грязеустойчивости. Приведены микрофотографии и электроно-микроскопич. снимки. Библ. 131 назв. Сообщение II см. Text. Res. J., 1949, № 4, № 11. Л. Беленький

13235. **Методы определения содержания шерсти в смесях с целлюлозными волокнами. Хансен, Сёренсен** (Bestemmelse af cellulosefiberindholdet i uldblandiger. Hansen Kirsten Sehested, Sørensen Tormod), Tidsskr. textiltekn., 1956, 14, № 5, 69—71 (дат.; рез. англ.)

В результате сопоставления трех методов определения колич. содержания шерсти в смесях с целлюлозными волокнами установлено, что метод, основанный на растворении шерсти в р-ре NaOH, пригоден для смесей с содержанием целлюлозных волокон $\leqslant 40\%$ при поправочных коэфф.в расчетах: для хлопка 1,03,для гидратцеллюлозных волокон 1,04. Метод, применяющий карбонизацию р-ром $AlCl_3$, дает хорошие результаты для смесей с содержанием целлюлозных волокон $> 40\%$ при поправочных коэфф.: для хлопка 0,99, для вискозного волокна блестящего 1,02, матированного 1,01. Метод с проведением карбонизации р-ром H_2SO_4 применим для смесей с содержанием целлюлозных волокон $> 60\%$. А. Матецкий

13236 П. **Модифицирование шерсти β-пропиолактоном. Роз, Лундгрен** (Beta-propiolactone modification of wool. Rose William Gordon, Lundgren Harold P.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2717194, 6.09.55

Метод хим. модифицирования шерсти предусматривает ее обработку β-пропиолактоном в жидкой среде с содержанием $\geqslant 10\%$ высокомолекулярного алифатич. спирта ($\geqslant 8$ атомов С.). А. Матецкий

13237 П. **Мойка шерсти с помощью растворителей** (Solvent scouring of wool) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 738014, 5.10.55

Способ мойки шерсти с применением полиатомного спирта (гексиленгликоля, напр. 2-метилпентан-2 :4-диоля) или кетоспирта с содержанием 4 — 6 атомов С напр., диацетонового спирта). Спирты могут содержать влагу и небольшие кол-ва моющих препаратов. Шерсть погружают в спирт (лучше при 50—60°) на 1—2 часа, выгружают, отжимают и погружают в спирт повторно. Возможно также использование циклоалифатич. спиртов, напр. циклогексанола. А. Матецкий

13238 П. **Мойка шерсти** (Wool scouring) [The Disstillers Co., Ltd and W. and J. Waitehead (Laisterdyke) Ltd]. Австрал. пат. 166592, 2.02.56

Способ мойки шерсти, основанный на использовании бутилового спирта. А. М.

13239 П. **Мойка шерсти** (Scouring of wool) [Pacific Mills]. Англ. пат. 730250, 18.05.55

Разработан метод (англ. пат. 700215, РЖХим, 1956, 34351) регенерации шерстяного жира из щел. сточных вод шерстомоек, содержащих анионактивное моющее в-во, предусматривающий добавку небольшого кол-ва водорастворимой ионизируемой соли, не образующей нерастворимых осадков, напр.соли щел. металла или аммония и органич. к-ты с содержанием $\leqslant 3$ атомов С или минер. к-ты. Затем жидкость нагревают до потемнения(проверка также по характеру пятна, оставляемого каплей жидкости на фильтровальной бумаге: внешнее светлое кольцо и темная центральная часть) и отстаивают в течение 4—65 час. Это способствует снижению содержания влаги в жире и осаждению некоторых металлич. солей, что уменьшает степень загрязнения водоемов, в которые поступают сточные воды. После отстаивания жидкость подвергают центрифугированию для выделения жира. Дополнительно предлагается измененный метод обработки, по которому отстаивание и предварительное центрифугирование проводятся до добавки ионизируемой соли, что обеспечивает получение жира более высокого качества. А. Матецкий

13240 П. **Обесклеивание шелка с одновременным отбеливанием. Робинсон, Граховина, Гронский** (Odglejenie fibroinových vlàkien so súčastným vybielenim. Robinson Tibor, Hrachovina Gustav, Gronský Juraj). Чехосл. пат. 82874, 1.09.54

Способ обесклеивания шелка (*bombyx mori*, *tussah*) с одновременным отбеливанием предусматривает применение органич. к-т и восстановителей (формальдегидсульфоксилаты). Напр., для обесклеивания проводят обработку шелка в течение 1 часа при 95° при расходе 3% (от веса шелка) HCOOH 80%-ной с последующей тщательной промывкой; обесклеивания совместно с отбеливанием достигают при применении в тех же условиях 1—3% HCOOH и 1—3% лептостана (формальдегидсульфоксилата цинка). Л. Песин

13241 П. **Состав для замасливания шерстяных смесей. Бугарчев** (Oil composition for the treatment of wool. Bougartchew K.). Англ. пат. 733619, 13.07.55

Рекомендуемый состав, способный легко эмульгироваться, представляет собой гомогенную смесь минер. масла, нейтрализованного сульфированного растительного масла, полиэфирного спирта и металлич. или аммониевого мыла (иногда с добавкой алифатич. спирта с содержанием 5 атомов С). Напр., смесь может состоять из веретенного масла, сульфированного касторового масла (с содержанием до 72% сульфированных жирных к-т), полиэфирного спирта «тритон», этилового спирта и олеиново-натриевого мыла. А. Матецкий

13242 П. **Способ подготовки текстильных волокон к прядению** (Method of preparing textile fibres for spinning) [Metallges. A.-G.]. Англ.пат. 728748, 27.04.55

Для замасливания текстильных волокон перед прядением применяют водн. эмульсию нерастворимого в воде нейтр. сложного третичного эфира ортофосфорной к-ты или диэфира органозамещ. фосфиновой к-ты, характеризуемого наличием группы (или групп) с содержанием $\geqslant 6$ атомов С. В молекулу сложного эфира могут быть включены для повышения эмульгирующих свойств содержащие гидрофильные группы гликоль, полигликоль, глицерин, полиглицерин, эритрол, сорбитол, пентаэритритол, аминоспирты, аминосахара. Для этих же целей используются соединения, состоящие из радикалов фосфорной к-ты, связанных «мостиками», образуемыми бифункциональными соединениями (диэтаноламином, триэтаноламином, гександиолем, октадиолем, октадекандиолем). В состав эмульсии можно включать также нейтр. жиры,жирные спирты, жирные к-ты,амиды жирных к-т и продукты их конденсации с полигликолями, сахара, защитные коллоиды, природные или синтетич. загустители, мыла, анионактивные, катионактивные и неионогенные поверхност-

ноактивные в-ва, органич. р-рители, минер. масла, воски, петролатум, парафин. В качестве примера упоминается обработка мытой шерсти 4%-ной водн. эмульсией третичного эфира ортофосфорной к-ты и лаурилового спирта. А. Матецкий

13243 П. Предупреждение образования статического электричества с помощью полимеризованного β-пропиолактона. Лундгрен, Бинкли, Йейсер (Control of static electricity with polymeric beta-propiolactone. Lundgren Harold P., Binkley Charles H., Yeiser Andrew S.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2715592, 16.08.55

Для предупреждения образования статич. электричества при трении шерсти о металл на волокна шерсти наносят предварительно полимеризованный β-пропиолактон. А. Матецкий

13244 П. Моющие и белящие составы для волокнистых материалов и способ их применения. Линднер (Method and composition for washing and bleaching fibrous materials. Lindner Kurt) [«Tepha» Ges.für pharmazeutische und chemisch-technische Erzeugnisse m. b. H.]. Пат. США 2730428, 10.01.56

Для предупреждения вредного воздействия на волокна кислорода, выделяющегося при промывке, отбелке или стирке волокнистых материалов в щел. среде, следует добавлять к применяемым щел. р-рам соединений, способных выделять активный кислород, в качестве защитного средства органич. или неорганич. в-ва, содержащие в молекуле радикал SO_2, непосредственно связанный с атомом N аминогруппы, т. е. соединения, имеющие в молекуле группу SO_2N или SO_2NH, или SO_2NH_2, напр. сульфамиды аминокарбоновых к-т, пептидов и продуктов распада альбуминов. В частности, пользуются: для создания щел. среды фосфатом щел. металла; в качестве соединений, выделяющих активный кислород, перекисями; для обеспечения защитного действия алкилсульфамидами (алкил с 8—20 атомами C), алкиларилсульфамидами (алкил с 8—20 атомами C), или додецилбензолсульфамидом продуктов расщепления альбуминов. Примеры: 1) Льняные ткани после обычной стирки отбеливают в теплом р-ре, содержащем в 1 *л*: 0,8 *г* пербората натрия, 0,5 *г* $Na_4P_2O_7$ и 0,1 *г* бензолсульфамида. Даже очень тонкие ткани при такой обработке практически не повреждаются. 2) Для отбелки тканей из смесей штапельного волокна с хлопком (или шерстью, или шелком) применяют (4—6 час.; 30—40°) р-р, содержащий в 1 *л*: 25 *мл* 30%-ной H_2O_2, 2 *г* $Na_4P_2O_7$ и 0,5 *г* продукта конденсации алкилсульфохлорида (алкил с 12—16 атомами C) и натриевой соли метиламиноуксусной к-ты. 3) Для промывки, расшлихтовки и беления пряжи, тканей или трикотажа из хлопка или вискозного, медноаммиачного или ацетатного волокна их обрабатывают (при начальной т-ре ~ 30° с постепенным повышением до 85—90°) р-ром смеси 40 вес. ч. $Na_4P_2O_7$, 30 ч. надуглекислого Na и 30 ч. сульфированного производного альбумина в конц-ии 2—3 *г/л*. С. Светов

13245 П. Процесс очистки ткани. Блау (Process for cleaning fabrics. Blau M.). Англ. пат. 719114, 24.11.54

Для очистки ткани от загрязнений, растворимых в воде и р-рителе, ее перемещают на конвейере, подвергая сверху и снизу действию пара, направляемого из сопла под давл. 3,4—8,5 *ат* (предпочтительно 5,3—6,8 *ат*), затем действию р-ра детергента (может быть обычным мылом для хим. чистки с добавкой (или без нее) соснового масла или аммиака), направляемого из сопел под давл. 5,1—13,6 *ат* (предпочтительно 10,2 *ат*). Загрязнения и образованные ими эмульсии удаляются р-рителем, также направляемым из сопла, после чего ткань высушивается. Г. Молдованская

13246 П. Крашение и другие обработки тканей. Ханней, Килби (Dyeing or like treatment of textile or like materials. Hannay Robert S. E., Kilby William) [Standfast Dyers and Printers Ltd]. Канад. пат. 514012, 21.06.55

Для крашения или других обработок тканей, а также подобных им ленточных материалов по непрерывному способу сконструирована установка, отличающаяся наличием камеры U-образной формы, через которую и пропускается ткань, пропитанная применяемым для обработки р-ром. При этом ткань подвергают нагреванию с помощью нагревательных элементов, расположенных вдоль стенок камеры, с таким расчетом, чтобы расстояние между их поверхностью и проходящей тканью составляло 3—25 *мм*. Возможно также заполнение камеры металлич. сплавом (т. пл. 60—100°), что позволяет подвергать ткань на ее пути через камеру воздействию расплавленного металла. Ю. Петровский

13247 П. Способ и аппарат для крашения и других мокрых обработок нитей из природных или искусственных волокон на паковках. Анник (Procédé et appareil pour teindre ou autrement traiter par voie humide les fils textiles, naturels ou artificiels sur fuseaux de filature. Annicq J.). Франц. пат. 1087511, 25.02.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 174 (франц.)]

Для крашения пряжи на бобинах используют металлич. шпули с перфорированными стенками. Крашение проводят в жидкой среде в открытой или, предпочтительно, закрытой емкости, в которой помещена каретка для бобин. Нижняя часть каретки соединена трубопроводом с одним ответвлением линии всасывающего и нагнетающего насоса, другое ответвление которой соединено с емкостью. На верхней поверхности каретки предусмотрены отверстия для вставки перфорированных шпуль, вставляемых на стержни с винтовой нарезкой, жестко закрепленные на дне каретки. Спец. гайками прижимают шпули ко дну каретки для уплотнения загруженных нитей в продольном направлении. По окончании загрузки емкость закрывают крышкой и проводят циркуляцию жидкости с помощью всасывающего и нагнетающего насоса. О. Славина

13248 П. Крашение шерсти (Dyeing of wool) [J. R. Geigy Soc. An.]. Австрал. пат. 166768, 16.02.56

Крашение шерсти металлсодержащими красителями, представляющими собой комплексные соединения тяжелых металлов и моноазо- или азометиновых красителей (при соотношении: 2 молекулы красителя на 1 атом металла), не содержащие кислотных гидрофильных групп, проводят путем погружения изделия в нагретый красильный р-р при pH⩾7,5 при последующей циркуляции р-ра или передвижении ткани в этом р-ре в условиях постепенного снижения pH. А. Матецкий

13249 П. Способ образования нерастворимых азокрасителей на волокне. Еллинек (Verfahren zur Erzeugung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser. Jellinek Karl) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 933023, 15.09.55

Образование нерастворимых азокрасителей на волокне при величине модуля ванны > 1 : 2,5 обычно проводят для обеспечения быстрого и равномерного сочетания при избытке солей диазония, составляющем 100—300% кол-ва их, выбирающегося волокном. Но для ряда диазониевых соединений (I) возможно снизить этот избыток до ~30%, проводя сочетание в слабощел. среде. Непригодны для этого способа I, неустойчивые в слабощел. среде, напр., получающиеся из аминоазосоединений с отрицательными заместителями. В этом случае продукты разложения I фиксируются

волокном, загрязняют оттенок и дают желтоватый ореол при последующей щел. обработке, сублимируются при хранении или влажном глажении. Эти недостатки устранимы, если при сочетании ариламидов *о*-оксикарбоновой к-ты и I с отрицательными заместителями в условиях модуля ванны $>1:2,5$ I берут в почти теоретич. кол-ве и одновременно прибавляют на 1 *л* проявительной ванны 5—30 *мл* 50%-ной уксусной или другой слабой к-ты, напр., муравьиной, гликолевой, пропионовой. Для особо чистых тонов можно брать кол-во I ниже теоретич. Хотя процессы выбирания I и сочетания добавлением большого избытка к-ты замедляются, но при этом обеспечиваются ровнота и яркость окраски при устранении вышеуказанных недостатков. Пример: 500 *г* хлопчатобумажной пряжи на бобинах обрабатывают в аппарате Обермайера при модуле ванны 1 : 10 р-ром 1-(2'-, 3'-оксинафтиламино)-4-метоксибензола и отжимают на центрифуге до остаточного содержания в пряже 8 *г* этого в-ва. Затем на таком же аппарате проявляют окраску, применяя 10 *г* двойной $ZnCl_2$-соли хлористого диазония 2-амино-4-метокси-5-метил-2'-хлор-4'-нитро-1,1'-азобензола (67,2%-ного при расчете на свободное основание с мол. в. 320,5). Эту соль диазония растворяют в 5 *л* холодной воды, содержащей 5 *мл* 33%-ного водн. р-ра продукта р-ции окиси этилена с олеиловым спиртом и 100 *мл* CH_3COOH 50%-ной. Далее следуют тщательная промывка, обработка к-той, промывка, обработка горячим мылом, промывка и сушка. Получают равномерно прокрашенную пряжу коричневого цвета высокой прочности. О. Славина

13250 П. Крашение белковых волокон в смеси с синтетическими линейными полиамидными волокнами (Dyeing animal fibres in admixture with synthetic linear polyamide fibres) [Sandoz, Ltd]. Англ. пат. 731005, 1.06.55

Крашение белковых волокон (шерсти или шелка) в смесях с синтетич. линейными полиамидными волокнами при резервировании последних проводят в водн. кислом р-ре кислотного, кислотнопротравного или металлсодержащего красителя с содержанием азотнокислых, бромистых, йодистых или роданистых солей аммония или металлов с ат. № 3—56 (Na, K, Mg, Ca, Ba, Zn, Sn). В р-р можно вводить также водорастворимый хлорид металла с ат. № 20—56, напр. $ZnCl_2$, и диспергаторы (алкилированные полигликолевые эфиры, алкиларилсульфонаты, алкилсульфаты, продукты конденсации жирных к-т). А. Матецкий

13251 П. Суспензионное крашение вискозной пряжи, пленок и т. д. (Production of pigmented viscose yarns, ribbons, films or the like) [Manufactures de Produits Chimiques du Nord Kuhlmann]. Англ. пат. 723514, 9.02.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 198 (англ.)]

Ультратонкие суспензии пигментов в эфирах целлюлозы получают путем крашения целлюлозного эфира (напр. кубовыми или азокрасителями) до его растворения в NaOH. О. С.

13252 П. Способ и препараты для повышения прочности окрасок и набивок. Альбрехт, Фрей, Ландольт, Кайзер, Гунст (Verfahren und Präparate zum Verbessern von Echtheitseigenschaften von Färbungen ober Drucken. Albrecht Otto, Frei Jost, Landolt Albert, Kaiser Otto, Gunst Raymond) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 933143, 22.09.55

Для упрочнения окрасок и набивок прямыми красителями предлагается последующая обработка р-рами комплексных солей Cu с щел. р-цией в отличие от ранее применявшихся некомплексных солей. Для этого могут найти применение комплексные формиаты, ацетаты, сульфаты, хлориды или нитраты, соли оксикарбоновых к-т — гликолевой, молочной, винной, содержащие аммиак или амины, как триметиламин, триэтаноламин, этилендиамин, пиридин, 8-аминохинолин, напр. тетраммин-Cu-ацетат, сульфат, сульфамат, нитрат. Применимы также смеси продуктов конденсации соединений, содержащих по крайней мере 1 группу —$-N{=}C(-N{=})_2$, напр. дициандиамида, дициандиамидина, гуанидина, ацетогуанидина, дигуанида или меламина и CH_2O (2—4 моля CH_2O на 1 моль соединения) с комплексной солью Cu. Пример: 100 вес. ч. окрашенной хлопчатобумажной пряжи обрабатывают в течение 0,5 часа при 20° р-ром 2,25 вес. ч. водорастворимого продукта конденсации дициандиамидина с CH_2O, 0,75 вес. ч. ацетата Cu, 3 вес. ч. конц. р-ра NH_4OH в 3000 ч. воды. К образовавшемуся в р-ре тетраммин-Cu-ацетату добавляют 2 вес. ч. Na_2CO_3. Пряжу отжимают и сушат. При этом прочность окраски к стирке в р-ре мыла и соды при 60° значительно повышается. Продукт конденсации получают нагреванием при 100° в течение ~ 10 мин. дициандиамидина с 4-кратным кол-вом 30%-ного технич. CH_2O. О. Славина

13253 П. Способ снижения способности шерстяных и смешанных изделий к усадке (Process for imparting shrink resistance to woollen and wool-containing textile material) [British Industrial Plastica, Ltd]. Англ. пат. 730872, 1.06.55

Для снижения способности шерстяных и смешанных изделий к свойлачиванию и усадке на них наносят продукт конденсации аминотриазинальдегида с последующей термич. обработкой в нагретой водн. среде в присутствии к-ты. В термич. обработку изделия направляют в воздушно-сухом состоянии или после промежуточного высушивания при повышенной т-ре. Для пропитывания изделия применяют, напр., водн. р-ры метилол- или метилированного триметилолмеламина или кислые водн. колл. р-ры этих продуктов с содержанием HCOOH, CH_3COOH или HCl. В последнем случае термич. обработку проводят действием горячей воды или пара. Обычно же для этого применяют кипящий (или нагретый до т-ры, близкой т-ре кипения) р-р уксусной, соляной, серной, щавелевой или фосфорной к-т. В этот же р-р можно вводить кислотнохромовый краситель с протравой или без нее, предусматривая во втором случае отдельную предварительную или последующую обработку протравой. А. Матецкий

13254 П. Способ получения несминаемых тканей (Procédé de fabrication de tissus infroissables) [L. Debiesse et Cie]. Франц. пат. 1088880, 11.03.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 55, 161 (франц.)]

Преимущества предлагаемого способа: возможность регулирования рельефного эффекта; обеспечение стабильности размеров без применения спец. последующих обработок: устойчивая несминаемость. Способ основан на выработке в ткачестве 2-слойной ткани спец. переплетения, причем верхний слой, обеспечивающий несминаемость, содержит различные волокна, а нижний состоит из синтетич. волокон, способных усаживаться под действием соответствующей обработки. Ткань подвергают термич. обработке, вызывающей усадку нижнего слоя, вследствие чего на верхнем появляется множество перехватов, длина которых определяется расстоянием между двумя точками соединения слоев. В результате только нижний слой ткани подвергается действию усилий, вызывающих сминаемость. Несминаемость же верхнего слоя достигается лишь при значительном преобладании его массы сравнительно с массой нижнего слоя. Сжатые или ненатянутые эффекты можно получать, изменяя либо расстояние между двумя точками связи переплетения, либо коэфф. усадки нижнего слоя. О. Славина

См. также: Строение фиброина шелка 11894, 11895. Строение и св-ва шерсти 11916. Полимеризация виниловых соед. в шелковом волокне 11949.

•

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

13255. **О происхождении окиси углерода в продуктах детонации промышленных взрывчатых веществ. Мушицкий** (O poreklu ugljenmonoksida u produktima detonacije civilnog eksploziva. Mušicki Dušan), Tehnika, 1956, **11**, № 6, 888—890 (сербохорв.; рез. англ.)

Показано, что основным источником образования CO в продуктах детонации промышленных взрывчатых в-в является парафин, применяемый для парафинирования патронов. Для уменьшения кол-ва CO в взрывных газах необходимо заменить парафин другим материалом, не снижающим кислородный баланс взрывчатых в-в, или же уменьшить их гигроскопичность. М. Фишбейн

13256. **Взрывчатые нитраты (нитриты) и нитропроизводные ациклических и циклических органических соединений. Различные области их применения без использования взрывных свойств. Лангханс** (Anwendungsgebiete nichtexplosiver Natur der als explosiv bekannten Nitrate (Nitrite) und Nitroverbindungen organischer Ketten- und Ringkörper. Langhans Alfred), Explosivstoffe, 1956, **3**, № 9, 134—138; № 10, 160—163; № 11, 183—186; № 12, 209—212; 1956, **4**, № 1, 15—18; № 3, 53—56; № 4, 79, 82, 83; № 7, 148—150; № 8, 177—181; № 10, 230—233; 1957, **5**, № 1, 12—15; № 2, 33—46 (нем.)

Обзор. Применение нитратов (нитритов) и нитропроизводных: при решении теоретич. проблем органич. химии; в анализе органич. и неорганич. в-в; в органич. синтезе; в различных областях химич. технологии (произ-во целлулоида, коллодия, фото- и кинопленки, лаков, искусственного шелка, дубильных в-в, красителей, вкусовых и лекарственных в-в, боевых отравляющих в-в, пестицидов, консервирующих средств); в качестве добавок к горючему для двигателей внутреннего сгорания и в качестве ракетного горючего; для изготовления окрашенных дымов и туманов; для травления металла при его исследовании; для тушения пожаров. Приводится физиологич. действие нитросоединений на человека. М. Фишбейн

13257. **Бездымный порох. Гонсалес-Гарсия-Гутьеррес** (Polvora sin humo. Gonzalez Garcia-Gutierrez Alejo), Rev. industr. y fabril, 1955, **10**, № 105, 307—313; № 106, 365—372 (исп.)

Обзор способов получения различных типов бездымного пороха на летучем и нелетучем р-рителях, а также исходных в-в, р-рителей, желатинизаторов нитроцеллюлозы и стабилизаторов бездымного пороха.

И. Гонсáлес

13258. **Полупроизводственная установка для получения 2-4-динитрорезорцина. Фишрулль, Суль** (Fabrication semi-industrielle de la dinitro-résorcine 2-4. Ficheroulle Henri, Soule René), Mem. poudres, 1955, **37**, 339—341 (франц.)

2,4-Динитрорезорцин (**I**) с т. пл. 144°, получают окислением 2,4-динитрозорезорцина (**II**) разб. HNO_3 при низкой т-ре. 30 *г* резорцина растворяют в смеси 32 *г* H_2SO_4, 750 *г* воды и 300 *г* льда. При перемешивании приливают р-р 40 *г* $NaNO_2$ в 100 *мл* воды. Для облегчения фильтрования прибавляют Na_2SO_4 и фильтруют выпавший **II**. В колбу емк. 3 *л* с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают 750 *мл* толуола и 168 *г* измельченного **II**, охлаждают до—5°, медленно приливают при перемешивании и при—4° 500 *мл* HNO_3 уд. в. 1,35 и перемешивают еще 1 час, затем отсасывают, отжимают и сушат. **I** растворяют в 2 *л* эфира для отделения остатков **II**, фильтруют и отгоняют эфир. Выход неочищ. **I** 175 *г* (87%), т. пл. 132—133°. После перекристаллизации из 2,2 *л* кипящей воды получают 120 *г* **I** с 142—143°. При применении вместо эфира других р-рителей получают **I** с более низкой т-рой плавления. Описана полузаводская установка получения **I**. В эмалированный аппарат емк. 500 *л* с мешалкой, рубашкой и штуцером для выгрузки загружают 280 *л* воды и 6,24 *л* H_2SO_4 65,5° Bé. В течение 20 мин. прибавляют 11,2 *кг* резорцина и 100 *кг* льда. Приливают при перемешивании р-р 15 *кг* $NaNO_2$ в 28 *л* воды, затем быстро прибавляют теплый р-р 480 *г* Na_2SO_4 в 2 *л* воды. Отфильтровывают на нутч-фильтре, промывают сначала холодной водой до нейтр. р-ции, затем 2 *л* спирта, сушат и просеивают через сито 50 меш. Получают 16 *кг* **II**. В эмалированный аппарат емк. 150 *л* с рубашкой для охлаждения и мешалкой загружают 45 *л* толуола и 10 *кг* **II**. Охлаждают до —5° и приливают в течение 8 час. ~15 *л* HNO_3 уд. в. 1,35. Отделяют толуол, фильтруют на нутч-фильтре и промывают 3 раза 30 *л* воды. Высушенный **I** переносят в аппарат емк. 250 *л* с рубашкой, мешалкой, прямым и обратным холодильниками и загружают 80 *л* эфира. Перемешивают 45 мин., затем фильтруют. Фильтрат переносят опять в аппарат и отгоняют эфир. После кристаллизации из 140 *л* воды получают 6,5 *кг* **I**. Общий выход **I** 54—55%. В. Красева

13259. **Измерение давлений, возникающих при взрыве инициирующих взрывчатых веществ. Ноддак, Грош** (Messungen von Explosionsdrucken an Initialsprengstoffen. Noddack W., Grosch E.), Explosivstoffe, 1956, **4**, № 4, 69—78 (нем.)

Определялось давление детонации инициирующих взрывчатых в-в (азидов и фульминатов) при помощи пьезоэлектрич. прибора как в бомбе, так и на открытом воздухе, а также работоспособность и зависимость между получаемыми величинами и расстоянием взрывчатого в-ва от прибора. На основании полученных данных вычислялось давление детонации на поверхность испытуемого взрывчатого в-ва. М. Фишбейн

13260. **Испытание взрывчатых веществ. II. Определение чувствительности к трению инициирующих и других очень чувствительных к трению взрывчатых веществ. Кёнен, Иде** (Über die Prüfung explosiver Stoffe. II. Ermittlung der Reibempfindlickeit von Zünd-(Initial-) Sprengstoffen und anderen sehr reibempfindlichen explosiven Stoffen. Koenen H., Ide K. H.), Explosivstoffe, 1956, **4**, № 1, 1—10 (нем.). Исправление (Berichtigung), № 3, 56

Дано описание устройства и действия аппарата, применяемого автором для определения чувствительности к трению инициирующих взрывчатых в-в. Приведены полученные результаты, а также данные сравнительного исследования их чувствительности по Ратсбургу, Тайлору и Ринкенбаху и методу трения в неглазурованной фарфоровой чашке. Показано, что наиболее пригодным методом определения степени чувствительности всех взрывчатых в-в к трению является метод, основанный на скользящем трении о неглазурованную фарфоровую поверхность фарфорового маятника с нагрузкой, колеблющейся от 2 до 36 000 *г*, величина которой однозначно определяет степень чувствительности взрывчатого в-ва к трению. Часть I см. РЖХим, 1956, 37353. М. Фишбейн

13261. **Применение свинцового цилиндра для испытания взрывчатых веществ. Гордон, Рид, Леппер** (Lead-block test for explosives. Gordon Wil-

liam E., Reed F. Everett, Lepper Bessie A.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 9, Part 1, 1794—1800 (англ.)

Были испытаны в сферич. свинцовом цилиндре (видоизмененная проба Трауцля) следующие взрывчатые в-ва: TNT (тротил), RDX (гексоген), HMX (циклотетраметилентетранитрамин), медина (метилендинитрамин) и тетрил (2,4,6-тринитрофенилметилнитрамин). На основании полученных данных было выведено ур-ние, устанавливающее зависимость между навеской взрывчатого в-ва (w) и объемом получающегося в бомбе расширения (v_n): $kw/v_n = a - b \lg v_n$, гда a и b — коэфф., которые, напр. для TNT, равны: $a = 0{,}09442$, $b = 0{,}02445$, а величина k по своему численному значению довольно точно совпадает с величиной nRT, где n — число молей газообразных продуктов взрыва, R — газовая константа, T — абс. т-ра взрыва при постоянном объеме. М. Фишбейн

13262 К. Взрывчатые вещества. Раздел из курса промышленной органической химии. Джуа (Esplosivi. Estratto dal corso di chimica organica industriale. Giua Michele. Torino, Ed. Levrotto e Bella, 1954, 117 p., ill., 900 L.) (итал.)

13263 П. Свободносыпучий циклотриметилентринитрамин. Шульц (Free flowing cyclotrimethylenetrinitramine. Schulz William Earle) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 719153, 27.09.55

Для получения циклотриметилентринитрамина, обладающего хорошей сыпучестью, к нагретой взвеси этого в-ва в воде добавляют 0,5—5% водорастворимой соли какой-либо жирной к-ты и избыток водн. р-ра соли такого металла, который при взаимодействии с ней дает нерастворимую в воде соль жирной к-ты. М. Фишбейн

13264 П. Способ изготовления желатин-динамита. Смит (Gelatin dynamite explosive and method of making the same. Smith Joseph, Jr) [Atlas Powder Co.]. Пат. США 2727814, 20.12.55

Запатентован желатин-динамит, состоящий из нитроглицерина, нитроцеллюлозы и мелкоизмельченного диспергированного в нем в кол-ве 0,005—1% производного оксазолина общей ф-лы $RC{=}NC(R'R'')CH_2O$, где R — алкил с 7—17 атомами C; R — H, метил, этил, оксиметил, оксиэтил или заместитель общей ф-лы R‴—А—OH, где R‴—группа, состоящая из метиленового или этиленового радикалов, А — радикал, состоящий из 1—6 оксиэтиленовых групп, R‴ — оксиметильный или оксиэтильный радикал или группа R‴—А—OH, где R‴ — метиленовая или этиленовая группа, а А — радикал, состоящий из 1—6 оксиэтиленовых групп, общее число которых не должно превышать шести. М. Фишбейн

13265 П. Воспламенитель. Блехшмидт (Feueranzünder. Blechsсmidt Friedrich Hermann). Пат. ГДР 10280, 23.08.55

В качестве воспламенителя предлагается применять губчатые отходы произ-ва искусств. материалов, в частности вискозные отходы, которые обычным способом пропитывают легко воспламеняемыми в-вами, напр. жидкими углеводородами. При пропитке увеличивается пористость материала, лучше всего при соотношении 290—320 вес. ч. пропитывающей массы на 100 вес. ч. носителя. Б. Энглин

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

13266. Роль фармацевта в промышленных исследованиях. Виньерон (Le pharmacien devant la recherche pharmaceutique industrielle. Vigneron Maurice), Prod. pharmac., 1956, **11**, № 4, 261—270 (франц.)

13267. О дважды перегнанной воде. Шмарук Л. Г., Аптеч. дело, 1955, 4, № 2, 40—41

Обсуждаются вопросы произ-ва дважды перегнанной воды и снабжения ею аптек для приготовления инъекционных р-ров, согласно требованию фармакопейной статьи № 67. О. Черпцов

13268. Поливинилпирролидон в качестве дополнения к антибактериальным средствам. Шейнаус, Сперандио (Polyvinylpyrrolidone as an adjunct to antibacterials. Sheinaus Harold, Sperandio G. J.), Drug standards, 1955, **23**, № 3, 96—99 (англ.)

Ввиду того, что поливинилпирролидон (I) является заменителем кровяной плазмы, повышает растворимость некоторых лекарственных в-в, в некоторых случаях проявляет пролонгирующее действие и понижает токсичность, авторы исследовали влияние I на антибактериальное действие in vitro на *M. pyogenes* var. *aureus* 26 в-в из группы антибиотиков, соединений Hg, соединений, содержащих галоид, соединений четвертичного аммония, фенольных соединений, красителей и смешанных (нитрофуразона и $ZnSO_4$). Подробно описаны условия опытов, которые показали, что в большинстве случаев I не повышает или незначительно повышает антибактериальное действие антисептиков и антибиотиков, понижает его в комбинации с йодом, *п*-хлорметаксиленолом и $ZnSO_4$. Только в комбинации I с гипохлоритом Na повышается антибактериальное действие последнего. Поставленные опыты показывают, что I может иметь определенное влияние на антибактериальное действие некоторых лекарственных в-в, но не дают картины определенной закономерности. Ю. Вендельштейн

13269. Контрастное вещество при рентгеноскопии. Восстановление *п*-метокси-α-фенилкоричной кислоты. Ху Бин-чэн, Бао Кэ, Ван Ши-чжэнь (X射線對比劑. I. 對甲氧基-α-苯代肉桂酸的還原. 胡炳晟, 包珂, 王世眞), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim sinica, 1955, **21**, № 2, 206—211 (кит.; рез. англ.)

Подробно описан синтез α-фенил-β-(3,5-дийод-4-оксифенил)-пропионовой к-ты (Priodax), являющейся одним из лучших препаратов при рентгеноскопии желчного пузыря. Из анисового альдегида и фенилуксусной к-ты получают *п*-метокси-α-фенилкоричную к-ту (I), из I получают α-фенил-β-*п*-метоксифенилпропионовую к-ту (II), из II получают α-фенил-β-*п*-оксифенилпропионовую к-ту (III). Далее описаны два способа получения из III α-фенил-β-(3,5-дийод-4-оксифенил)-пропионовой к-ты. Получены два производных Priodax'а, причем один новый. Полученное соединение обладает более низкой токсичностью по сравнению с подобным немецким препаратом Biliselectan и дает хорошие холецистографич. тени. Была сделана безуспешная попытка использовать HJ и красный фосфор для одновременного восстановления и деметилирования *п*-метокси-α-фенилкоричной к-ты. Автор считает, что эта зам. щ. коричная к-та может быть с лучшим результатом восстановлена натриевой амальгамой. Описанный метод фактически является видоизмененным методом Бейкера и Бригса (J. Soc. Chem. Ind., 1943, **16**, 48). Ю. Тотров

13270. Определение содержания капсаицина. Шпаньяр, Кевеи, Кисел (Kapszaicintartalom meghatározása. Spanyár Pál, Kevei Jánosné, Kiszel Józsefné), Élelm. ipar, 1956, **10**, № 2, 52—58 (венг.; рез. русс., нем., англ.)

Предложен метод определения капсаицина (I), дающий воспроизводимые результаты и обладающий точностью ± 10% для препаратов, содержащих небольшое кол-во воды при большом содержании I. Метод основан

на р-ции I с диазотированной сульфаниловой к-той. Известные до сих пор методы имеют ряд недостатков и сложны. Н. Медзыховская

13271. Смеси растворителей для хроматографического разделения алкалоидов на бумаге. Тис, Рейтер (Verbesserte Lösungsmittelgemische für papierchromatographische Trennungen von Alkaloiden. Thies H., Reuther F. W.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 16, 462 (нем.)

Для хроматографич. разделения на бумаге алкалоидов обычно применяют смеси р-рителей из бутанола, лед. уксусной к-ты (I) и воды, не являющихся хим. стабильными, ввиду протекающей этерификации и понижения содержания I; поэтому при хранении наступает расслаивание, которое иногда происходит при подъеме на бумаге, вследствие чего образуется 2-й, медленно текущий фронт, искажение пятен и неконтролируемые изменения хроматографич. постоянной. Предложено вводить в смесь р-рителей бутилацетат, препятствующий этерификации и расслаиванию при хранении. Расслаивание смеси бутилацетата, бутанола, I и воды (47 : 9: 28 : 16) на бумаге протекает только при т-рах выше 20° с сильными колебаниями, за счет испарения, и тотчас прекращается после охлаждения. Кроме того, прибавление эфира раздвигает значения хроматографич. постоянных некоторых алкалоидов, напр. папаверина и наркотина, одинаковых для этих алкалоидов при применении обычной смеси р-рителей без эфира, и дает возможность их хроматографич. разделения.

Ю. Вендельштейн

13272. Применение ионитов в анализе алкалоидов. Романчук М. А., Рабинович Ф. Е., Калинкина З. В., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1955, 6, 381—386

Катионит КУ-1 применен для колич. определения анабазина (в водн. р-рах его сульфата и в экстрактах растительного сырья); десорбция производилась 40%-ной H_2SO_4. Для анализа сферофизина (новый препарат для лечения доброкачественной гипертонии), обычное определение которого продолжается 5—7 дней, применен неорганич. алюмосиликатный обменник (пермутит) СХ; десорбция сферофизина проводилась 10%-ным р-ром NaCl. Для разделения морфина от кодеина применен анионит марки Н—О (сорбируется только морфин), морфин десорбировался 5%-ной H_2SO_4. Во всех случаях установлена полная сорбция анализируемых в-в ионитами и их полная десорбция, следовательно возможность адсорбционного выделения их из смесей.

Ю. Вендельштейн

13273. Элюирование адсорбатов кобаламинов на угле. Молнар, Колеман (Elution von Kohleadsorbaten der Kobalamine. Molnár I., Kelemen A. M.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 6, 129 (нем.)

Одним из методов очистки кобаламинов (I) является адсорбция I углем с последующим элюированием очищ. I органич. р-рителями, напр. разб. пиридином, спиртами (CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH) или ацетоном. В тех случаях, когда очищаемые концентраты I содержат полипептиды (II), наблюдаются значительные потери, обусловленные необратимой адсорбцией комплекса I — II. Авторы нашли возможность элюировать указанные комплексы р-рителями из трех и более компонентов, причем одним из них является вода, другим — органич. р-ритель, смешивающийся с водой (напр., низшие спирты, ацетон), и третьим—органич. соединения, растворимые в разб. р-рителях и обладающие низкой диэлектрич. постоянной. В качестве примера приведены результаты элюирования в одинаковых условиях адсорбированного углем I различными р-рителями (в скобках указан выход в %): 66%-ный спирт (45), при добавлении к нему 5% нафталина (88), 7% CCl_4 (96), 5% бензола (93), 5% нитробензола (100), 5% нитронафтола (88), 5% фенола (76). Состав р-рителей можно широко варьировать, изменяя их элюирующую способность. Нитробензол не принадлежит к числу соединений с низкой диэлектрич. постоянной, но в качестве производного бензола, легко адсорбируемого, обладает способностью вытеснять другие в-ва с активной поверхности угля. Исследование продолжается с ароматич. аминокислотами и т. п. Ю. Вендельштейн

13274. Получение антибиотиков с протрагирующим действием. Элайас (Producing repository forms of antibiotics. Elias William F.), Chem. Prod., 1955, **18**, № 9, 338—340 (англ.)

Перечисляя известные препараты пенициллина (I) с протрагирующим действием (соль I-G и N-этилпиперидина, суспензия сырого Ca-I в пчелином воске и масле, прокаин-I), автор подробно останавливается на свойствах бензатин-I-G (N, N′-дибензилэтилендиамин дипенициллина) и описывает способы получения дибензилэтилендиамина и бензатин-I-G. Ю. Вендельштейн

13275. Проблема инактивации прокаинпенициллина при определении стерильности. Шмейкал, Херольд (Problém inaktivace prokain penicilinu při zjišťování sterilit. Šmejkal F., Herold M.), Českosl. farmac., 1956, 5, № 6, 323—326 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Контрольные опыты определения стерильности препаратов прокаинпенициллина с инактивацией гидроксиламином (I) не дали надежных результатов вследствие сильно бактерицидных свойств I. При применении для опыта HCl-I нестерильными были признаны 13% образцов, сомнительными — 33% образцов, совершенно стерильными — 53% образцов. При применении же в этом опыте пенициллиназы все образцы были нестерильными. Из проведенных опытов следует непригодность I при определении стерильности, необходимость проводить определения с пенициллиназой. Авторы предлагают приготовление парентеральных пенициллиновых препаратов осуществлять в стерильных условиях. Н. Медзыховская

13276. О пригодности углеводов как связующих средств для пилюль. Цвикки (Über die Eignung von Kohlehydrat-Schleimen als Anstossmittel für Pillen. Zwicky R.), Schweiz. Apoth.-Ztg, 1954, **92**, № 14, 245—249 (нем.; рез. франц.)

Изучены в качестве связующих средств (СС) при изготовлении пилюль трагант, гуммиарабик и крахмал в сочетании с 5 лекарственными в-вами различных физ.-хим. свойств; наполнителем служил молочный сахар. Установлено, что пластичность пилюльной массы незначительно зависит от природы СС. По влиянию на уменьшение распадаемости пилюль СС располагаются в следующий возрастающий ряд: гуммиарабик — крахмал — трагант, что объясняется увеличением их гелеобразующей способности в этом ряду. Трагант может применяться только в тех случаях, когда распадаемость этих пилюль доказана экспериментально.

Н. Бугрим

13277. Новое применение α-крахмала. Мицуда (New uses of α-starch. Mitsuda Hisateru), Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1955, **33**, № 3, 114 (англ.)

Для формования таблеток до сих пор применяли тальк и лактозу. Автор показал возможность использования для этих целей α-крахмала и установил, что последний в отличие от β-крахмала дает положительные результаты. Таблетки, сформованные с α-крахмалом, подвергаясь во рту воздействию птиалина и мальтазы, быстро растворяются вместе с Ca и другими медикаментами, применяемыми обычно в больших дозах или очень горькими. Н. Баканов

13278. Каучук как основной элемент липкого пластыря. Пуч (La goma, elemento básico de los esparadrapos adhesivos. Puig Ignacio), Goma, 1955, **3**, № 27, 6—9 (исп.)

Обзор требований, предъявляемых к ингредиентам липкой массы для пластырей. Рассмотрены рецепты для некоторых типов пластырей, в состав которых, кроме каучука, входят ZnO, ланолин, скипидар и т. д.
З. Бобырь

13279. Возможность использования муцина из семян льна в медицине и фармации. Шималякова (Možnosti použitia mucínu z l'ancvého semena vo farmácii a v medicíne. Šimaljaková Jarmila), Farmácia, 1955, **24**, № 2, 45—52 (словац.; рез. русс., нем.)

Предложен способ выделения муцина (I) из семян льна для фармацевтич. целей. Разработаны методы его идентификации. I в кол-ве 1,5% применяют (вместо аравийской камеди) в эмульсиях, суспензиях и микстурах. Из I готовят микрокристаллич. суспензии экстрогенных в-в. 2,5%-ный гидрогель I применяют в качестве основы для мазей, порошкообразный I употребляют в качестве кровеостанавливающего средства для ран.
Н. Медзыховская

13280. «Дезоген-таблетки» G-25268, как заменитель ртутно цианистых таблеток. Анкер (Ersatz der Quecksilberoxyzyanid-Tabletten durch» Desogentabletten G-25268 in der Armee. Anker L.), Schweiz. Apoth.-Ztg., 1954, **92**, № 39, 755—765 (нем.)

Предложены дезинфицирующие таблетки — «Дезоген-таблетки» G-25268 (I) для применения в армии в качестве заменителя высокотоксичных ртутно-цианистых таблеток. Действующим в-вом I является додеканоил- N'-метиламиноэтилфенилкарбамилметилдиметиламмоний хлорид. Установлены критерии оценки I по бактериостатич. активности, стойкости, прочности, растворимости. Приведены методы испытания. I применяют для дезинфекции рук (0,5‰ р-р), для дезинфекции инструментов (2‰ р-р), для стерильного сохранения инструментов и шприцев (0,5‰ р-р с добавкой нитрита натрия 2,5 *г* на 1 *л*), для обработки ран 0,1—0,5‰ р-р. I выпускают в трубках по 30 таблеток диам. 13 *мм* с содержанием 0,25 *г* действующего в-ва.
С. Носовицкая

13281. Количественное определение салициловой кислоты фотометром Пульфриха. Морозова (Количествено определяне на салициловата киселина на Пулфрих фотометър. Морозова А.), Фармация (Бълг.), 1956, **6**, № 1, 28—29 (болг.; рез. русс.)

Для колориметрич. определения салициловой к-ты (I) пользуются известной цветной р-цией I с квасцами в CH_3COOH. Конц-ия I составляет 0,20—1,30 *мг* в 1 *мл* воды; квасцы готовят растворением 0,2 *г* $FeNH_4(SO_4)_2$ в в 3%-ной CH_3COOH.
Н. Медзыховская

13282. Точность фотометрического метода. Грдый (Chyby a přesnost při fotometrii Hrdý O.), Českosl. farmac., 1955, **4**, № 5, 258—262 (чеш.)

Обзор. Библ. 12 назв.
Н. М.

13283. К анализу препаратов хлорофилла. Сообщение I. Штрелль, Калоянов, Цутер (Zur Analytik von Chlorophyll-Präparaten. 1. Mitteilung. Strell M., Kalojanoff A., Zuther F.), Arzneimittel-Forsch., 1955, **5**, № 11, 640—642 (нем.; рез. англ.)

Исследование 4 образцов обращающихся в торговле хлорофиллинов, содержащих Cu, показало, что они содержат значительное кол-во производных хлорофилла различного строения, причем почти все из них представляют собой комплексные соединения Cu. Представителей ряда хлорофилла-B не обнаружено. Найдено, наряду с небольшим кол-вом хлорина e_6, в качестве главных продуктов изохлорин e_4, 2-*α*-окси-мезо-изохлорин e_4, пирофеофорбид, 2-*α*-окси-мезо-пирофеофорбид, родохлорин, 2-*α*-окси-мезо-родохлорин и пурпурин. Исследования показывают, что при омылении хлорофилла в присутствии солей Cu ожидаемые первичные производные образуются в незначительной степени, условия р-ции приводят к образованию смеси продуктов дальнейшего распада. Работа продолжается над исследованием других торговых препаратов.
Ю. Вендельштейн

13284. Усовершенствование методики анализа мази Вилькинсона. Медведовский А. А., Аптеч. дело, 1955, **4**, № 6, 35—36

Предложен улучшенный способ определения $CaCO_3$ и серы в мази Вилькинсона (I). 1) Точную навеску I (0,5—0,6 *г*) растворяют в 10 *мл* ксилола, прибавляют 5 *мл* 20%-ного р-ра $CaCl_2$, 30 *мл* воды и 1 *мл* р-ра фенолфталеина и нейтрализуют 0,1 н. NaOH; прибавляют 40 *мл* 0,1 н. HCl, кипятят 2—3 мин. и избыток HCl титруют 0,1 н. NaOH. 2) При определении в I серы по прописи ФУIII для промывания колбы и фильтра вместо воды употребляют 5%-ный р-р NaCl.
А. Травин

13285. Стойкость водных растворов, применяемых обычно при лечении первичной глаукомы. Часть III. Экспериментальный метод и результаты. Резюме и выводы. Моррисон (Stability of aqueous solutions commonly employed in the treatment of primary glaucoma. Part III. Experimental procedure and findings. Summary and conclusions. Morrison W. Howard), Amer. J. Ophthalmol., 1954, **37**, № 5, 744—757 (англ.)

Описаны результаты определения стабильности водн. р-ров следующих препаратов: хлоргидрата пилокарпина (I), сульфата физостигмина (II), бромида неостигмина (III), хлорида метахолина (IV) и хлорида карбахола (V). Установлено, что водн. р-ры миотиков стабильны в течение 6 месяцев. I (1% в 1 : 5000 хлористом бензалконии (VI) + NaH_2HPO_4 и Na_2HPO_4) почти не изменял pH (6,36) своего р-ра и сохранял 8 месяцев способность проявлять активность в отношении радужной оболочки. II (0,25% в 1 : 5000 VI + борная к-та и $NaHSO_3$) сохранял pH 3,32 и активность в течение 11 месяцев. III (5% в 1%-ном р-ре борной к-ты) сохранял pH 5,84 не менее, чем 11 месяцев, и активно стимулировал зрачки людей в течение 9 месяцев. IV (20% в в 1 : 3000 VI) имел начальное pH 4,55, а через 10 месяцев pH 1,0. Сохранял свою активность в течение 7 месяцев. V (1,5% в 1 : 3000 VI) сохранял pH 7,13 в течение 8 месяцев. Его активность сохранялась неизменной в течение 6 месяцев. Ни один из препаратов не претерпевал изменения в активности под влиянием замораживания или нагревания в течение часа при 95°. Часть II см. РЖХимБх, 1955, 6479.
Л. Михельсон

13286. Об определении кодеина в таблетках, содержащих кофеин, аспирин, фенацетин, и в таблетках, содержащих кофеин. Пернаровский (A note on the determination of codeine in APC and C tablets. Pernarowski M.), Drug Standards, 1955, **23**, № 5, 157—158 (англ.)

Для замены потенциометрического метода II определения фосфата кодеина в присутствии ацетилсалициловой к-ты, фенацетина и кофеина (см. РЖХим, 1955, 34797) исследован ряд индикаторов, причем удовлетворительным оказался хлорфенол красный (ХК). Кодеин экстрагируют из р-ра основания хлф, прибавляют 2 капли 0,5%-ного р-ра ХК в р-ре 8 *г* фенола в 100 *мл* хлф и титруют до обесцвечивания 0,05 н. р-ром надхлорной к-ты в диоксане. Приведена сводка результатов определения кодеина. Момент конца титрования с ХК совпадает с моментом окончания при потенциометрическом определении, хотя последнее требует прибав-

ления стабилизирующего р-рителя — ацетонитрила.
Ю. Вендельштейн

13287. Колориметрическое определение и хроматография на бумаге кальциевой соли N-бензоил-*n*-аминосалициловой кислоты. Вацек, Лаштёвкова (Kolorimetrické stanovení a papírová chromotografie vápenaté soli kyseliny N-benzoyl-*p*-aminosalicylové. Vacek J., Laštovková M.), Českosl. farmac., 1956, 5, № 2, 75—77 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Колориметрическое определение кальциевой соли N-бензоил-*n*-аминосалициловой к-ты (I) основано на образовании окрашенного комплекса I с Fe^{3+}. Окраска комплекса устойчивая, ее сила в широких пределах прямо пропорциональна конц-ии (максимум экстинции при применении фильтра S 53 на фотометре Пульфриха; приведена калибровочная кривая). В таблетках «Беназацил» фирмы Вандер I определяют с точностью $\mp 2\%$; для экстракции берут 65%-ный спирт, хорошо растворяющий в-во. Хроматографией на бумаге (ватман № 1) в смеси пиридин-бутанол-насыщ. р-р NaCl и 25%-ный р-р NH_3 (6 : 6 : 5 : 3) можно полуколичественно определить в 200—250 *мг* I 0,5—5 *мг* ПАСК'а и *м*-аминофенола.
Н. Медзыховская

13288. Исследование растворов β-пиперидинэтил-*n*-пропоксифенилкетона (фаликаин) при помощи электрофореза на бумаге. Брёйнигер, Раудонат (Papierelektrophoretische Untersuchungen an Lösungen des-β-Piperidinaethyl -*p*- propoxyphenylketons (Falicain). Bräuniger H., Raudonat H. -W.), Pharmaz. Zentralhalle, 1954, **93**, № 4, 136—138 (нем.)

Описывается электрофоретич. метод определения в р-рах фаликаина, применяемого для местной анестезии, и продуктов его распада — пиперидина и *n*-пропоксифенилвинилкетона.
С. Тер-Казарьян

13289. Разделение органических веществ на ионообменных смолах с помощью избирательного элюирования в замкнутом цикле. Тома, Ролан (Séparation de composés organiques sur échangeurs d'ions para élution sélective en cycle fermé. Thomas G., Roland P.), Pharmac. weekbl., 1955, **90**, № 4, 129—138 (франц.)

Описана аппаратура, техника работы, типы смол и р-рителей, регенерация смол, применение их для спектрофотометрич. анализа и р-рителя для фиксации для разделения органич. в-в с помощью ионообменных смол и последующего избирательного элюирования в замкнутом цикле. Приведен пример выделения и разделения папаверина, кодеина и бензоата-Na из их смесей в лекарственных препаратах.
В. Вендельштейн

13290 К. Химия лекарственных веществ. Изд. 2. Адаманис (Chemia leków. Wyd. 2. Adamanis Franciszek. Warszawa, Państw. Zakład Wydawn. Lekars., 1956, 810, 1 nlb. s., il., 48. 60 zł) (польск.)

13291 Д. Хроматография на бумаге и распределительные системы в химико-фармацевтическом анализе. Солива (Papierchromatographie und Verteilungssysteme in der pharmazeutischchemischen Analyse. Soliva Marcel. Diss. naturwiss. ETH Zürich, 1955, 79 S., ill.), Schweiz. Buch., 1956, **B56**, № 1, 42 (нем.)

13292 П. Способ получения лечебных препаратов, содержащих четвертичные аммониевые соединения (Verfahren zur Herstellung von therapeutisch wirksamen Präparaten mit einen Gehalt an quartären Ammoniumverbindungen) [Kutiak and Co. Arzneimittelfabrik]. Австр. пат. 180359, 10.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6569 (нем.)]

Названные препараты получают при взаимодействии, преимущественно в водн. р-ре, солей тетраэтиламмония или его свободного основания (I) с нитритами или с HNO_2 в присутствии нейтрализующих средств, в молярном соотношении от 1 : 5 до 5 : 1. Препараты, приготовленные различными способами, напр. р-цией водн. р-ров $AgNO_2$ и галоидной соли I в рассчитанных кол-вах с последующим отделением р-ра от галоидной соли Ag, дают в незначительных кол-вах максим. расширение сосудов без побочного действия.
И. Горбовицкий

13293 П. Способ получения алкоксибензамидов, обладающих анальгетическим действием. Макрей, Симор (Sätt att framställa analgetisk verksamma alkoxibensamider. Macrae F. J., Seymor D. E.) [Herts Pharmaceuticals, Ltd]. Швед. пат. 149548, 12.04.55

Салициламид известным способом алкилируют до *o*-алкоксибензамида алкилирующим агентом, насыщ. алкил которого содержит нормальную цепь с 3—6 атомами С.
Б. Фабричный

13294 П. Способ получения ациламидов. Блэк (Process for preparing acylamides. Black Martin L.) [Parke, Davis & Co]. Пат. США 2721212, 18.10.55

1-фенил-2-дихлорацетиламинопропандиол-1,3 ф-лы RC_6H_4-*n*-$CH(OH)CH(NHCOCHCl_2)CH_2OH$ получают р-цией аминодиола ф-лы RC_6H_4-*n*-$CH(OH)CH(NH_2)CH_2OH$ (R — метилмеркапто, метилсульфинил или метилсульфонил) с пентахлорацетоном при 0—80°.
Ю. Вендельштейн

13295 П. Способ получения аминодиолов и промежуточные продукты, применяемые в этом способе. Бамбас (Process for the production of amino diols and intermediate products utilized in said process. Bambas Louis L.) [Parke, Davis & Co.]. Пат. США 2721207, 18.10.55

Патентуется соединение общей ф-лы $R^2R^3C_6H_4$-*n*-R^4—CH(NHR)—R′, где R — карбалкоксил; R′— H или оксиметил; R^2— низший алкил; R^3—S, SO или SO_2; R^4—CO или CHOH; R′— всегда оксиметил, если R^4 — CHOH.
Ю. Вендельштейн

13296 П. Способ получения ациламидодиолов. Траутман (Process for producing acylamido diols. Troutman Harvey D.) [Parke Davis & Co.]. Пат. США 2721214, 18.10.55

Патентуется способ получения 1-*n*-алкилмеркаптофенил-2-ациламидопропан-1,3-диола (I) ф-лы RSC_6H_4-*n*-$CH(OH)CH(NHR')CH_2OH$ (R—низший алкил; R′—ацил карбоновой к-ты, не содержащий заместителей чувствительных к щелочам) путем взаимодействия 1-*n*-аминофенил-2-ациламидопропан-1,3-диола (II) в присутствии разбавленной минер. к-ты с HNO_2, р-цией полученной соли диазония в водно-щелоч. р-ре с металлич. солью алкилксантата с образованием алкилксантата 1-фенил-2-ациламидопропан-1,3-диола ф-лы [R′—O—C(=S)—S]—C_6H_4-*n*-CHOH—$CH(NHR')CH_2OH$. (R′—ацил; R″ —алкил), гидролизом водн. щелочью полученного ксантана в соответствующем 1-*n*-меркаптофенил-2-ацетиламидопропандиол-1,3 (III) ф-лы HSC_6H_4-*n*-CH(OH)—$CH(NHR')CH_2OH$ и превращением III действием алкилирующего агента в I.
Ю. Вендельштейн

13297 П. Способ получения замещенных аминоалкильных сложных эфиров аминооксибензойных кислот. Шмиц (Sätt att framställa substituerade aminoalkylestrar av aminooxibensoesyror. Schmitz H.) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Швед. пат. 148218, 28.12.54

Для получения указанных сложных эфиров восстанавливают известным способом галоидалкильные слож-

ные эфиры нитрооксибензойных к-т в соответствующие галоидалкильные эфиры аминооксибензойных к-т, которые затем вводят в р-цию с замещ. амином.

Б. Фабричный

13298 П. Противовирусные соединения. Хитчингс, Расселл, Фалко (Anti-viral compounds. Hitchings George H., Russell Peter B., Falco Elvira A.) [The Wellcome Foundation Ltd]. Канад. пат. 506019, 21.09.54

Противовирусные соединения общей ф-лы (I) (R′— галоид; R″ — H, галоид или низший алкил; R‴— H или галоид) получают р-цией в-в общей ф-лы $ROOCCH_2—O—C_6H_2(R')(R'')R''$ (R — низший алкил; R′, R″ и R‴ имеют вышеуказанные значения) с алкилформиатом в присутствии основного катализатора, после чего полученный формилфеноксиуксусный эфир конденсируют с образованием цикла с тиомочевиной. Указано также проведение р-ции в присутствии конденсирующих средств и применение тиомочевины в кол-ве 2 молей.

В. Уфимцев

13299 П. Дипиперазинкальцийцитрат и метод его получения. Эйбрамсон, Билс (Dipiperazine calcium citrate and method of preparing same. Abramson Bernard, Beals Ernest L.) [Burroughs Wellcome and Co. Inc.]. Пат. США 2708195, 10.05.55

Дипиперазинкальцийцитрат получают р-цией 2 молей лимонной к-ты с 1 молем $CaCO_3$ и 2 молями пиперазингексагидрата.

И. Ш.

13300 П. Способ получения новых гидразонов гетероциклических альдегидов (Verfahren zur Herstellung von neuen Hydrazonen heterocyclischer Aldehyde) [Farbenfabriken Bayer]. Австр. пат. 181274, 10. 03.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 29, 6806 (нем.)]

Пиридинальдегид или пиперональ вводят в р-цию с гидразидом пиридинкарбоновой к-ты. Р-р 69 вес. ч. гидразида никотиновой к-ты растворяют в 1000 объемн. ч. теплого CH_3OH и кипятят 3 часа с 75 вес. ч. пиперональ. Из охлажденного р-ра выделяют 127 вес. ч. гидразона пиперональникотиновой к-ты, т. пл. 200°. Аналогично получают гидразон пиперональизоникотиновой к-ты, т. пл. 236°, гидразон α-пиридинальдегидизоникотиновой к-ты, т. пл. 190° (разл.) и гидразон γ-пиридинальдегидизоникотиновой к-ты, т. пл. 216°. Продукты обладают бактерицидным действием.

В. Красева

13301 П. Способ получения фталилсульфатиазола или сукцинилсульфатиазола. Делмар, Макаллум (Sätt för framställning av ftalylsulfatiazol och sucsinylsulfatiazol. Delmar G. S., Macallum E. N.) [Sharp & Dohme (Canada), Ltd]. Швед. пат. 148907, 22.02.55

Способ получения фталилсульфатиазола или сукцинилсульфатиазола состоит в том, что водн. р-р соли щел. металла (напр., Na-соли) сульфатиазола вводят в р-цию с фталевым или янтарным ангидридом без дополнительного подогрева.

Б. Фабричный

13302 П. Способ получения веществ, тормозящих свертывание крови из фосфорилированных пектинов. Винклер (Verfahren zur Herstellung blutgerinnungshemmender Stoffe aus phosphorylierten Pektinen. Winkler Gerhard) [Pomosin-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 933776, 6.10.55

Исследования показали, что для применения сульфированных пектинов в качестве средства, препятствующего свертыванию крови не только внутривенно, но и перорально и перректально, необходимо этерифицировать H_3PO_4 пектиновые цепи, перед тем, как подвергать их обработке хлорсульфоновой к-той Настоящим патентом защищается способ получения в-в, препятствующих свертыванию крови при внутривенном и (или) энтеральном применении путем обработки хлорсульфоновой к-той в пиридине обычным способом фосфорилированных пектинов, содержащих свыше 0,3% эфироподобно связанной H_3PO_4. Такие препараты хорошо усваиваются слизистой оболочкой кишечника.

Ю. Вендельштейн

13303 П. Алкилсульфаты полиалкоксиморфолиния. Нидерл, Мак-Грил, Харт (Pol-alkoxy-morpholinium alkyl sulfates. Niederl Joseph B., McGreal Martin E., Hart William F.) [J. B. Niederl & Associates, Inc.]. Пат. США 2695291, 23.11.54

Предлагаются четвертичные алкилсульфаты морфолиния следующего строения: $[CH_2CH_2—O—CH_2CH_2N\text{-}R(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH]^+ SO_4Y^-$, где R и Y — непрерывные углеродные цепи с 1—18 атомами C, а $n = 3—6$.

О. Магидсон

13304 П. Способ получения 2,17-диметил-3-оксиморфинана, его оптических антиподов и их солей. Шнидер (Sätt att framställa 2,17-dimetyl-3-oximorfinan, dess optiska antipoder och deras salter. Schnider O.) [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Швед. пат. 149380, 29.03.55

Способ характеризуется тем, что 3-окси-N-метилморфинан взаимодействует с формальдегидом или с соединением, которое отщепляет формальдегид, и вторичным амином. Образующийся таким способом 2-диалкиламинометил-3-окси-N-метилморфинан каталитически гидрируют и полученное основание превращают в водорастворимую соль.

М. Нагорский

13305 П. Способ получения ацетил-α-дигитоксина. Штолль, Крейс (Förfarande för framställning av acetyldigitoxin-α). Stoll A., Kreis W.) [Sandoz A.-G.]. Швед. пат. 146682, 31.08.54

Способ отличается тем, что ацетил-β-дигитоксин растворяют в подходящем безводн. или содержащем воду органич. р-рителе при нейтр., слабо кислом или слабо щел. pH, нагревают полученный р-р и выделяют ацетил-α-дигитоксин из р-ра фракционированной кристаллизацией.

Б. Фабричный

13306 П. Выделение витаминов A и D из неомыляемых веществ рыбьего жира. Исидзака, Хори (Separation of vitamins A and D from the unsaponifiable substance of fish liver oil. Ishizaka Otoharu, Hori Masayoshi). Япон. пат. 2650, 14.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 2037 (англ.)]

Очищенные неомыляемые в-ва, содержащие витамины A и D, получают омылением рыбьего жира спирт. р-ром KOH и выделением стеринов при охлаждении. Продукт обрабатывают $POCl_3$ для получения сложного эфира дихлорфосфорной к-ты и витаминов A и D, который гидролизуют и обрабатывают р-ром кальциевой соли для образования кальциевой соли эфира H_3PO_4 и витаминов A и D. Полученную соль обрабатывают абс. спиртом или $(CH_3)_2CO$ для отделения нерастворимой соли витамина A от растворимой соли витамина D.

А. Емельянов

13307 П. Усовершенствованный способ получения концентратов, содержащих витамин B_{12}. Бригс, Денкуолтер, Хьюи (Procédé perfectionné d'obtention de concentrés contenant de la vitamine B-12. Briggs Standford W., Denkewalter Robert G., Hughey George B.) [Ste Merck & Co., Inc.]. Франц. пат. 1057804, 11.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 17, 3921 (нем.)]

Для элюирования адсорбированного активированным углем комплекса витамина B_{12} применяют 2-фаз-

ную систему, состоящую из воды и органич. полярного р-рителя, не полностью смешивающегося с водой, напр. нормального или вторичного бутилового, амилового или бензилового спирта или метилэтилкетона. Витамин B_{12} и родственные ему в-ва выделяют из элюата и очищают с помощью хроматографич. методов. Описанным способом получают улучшенные выходы продукта. Ю. В.

13308 П. Получение α-токоферола. Сурматис, Уибер (Preparation of alpha-tocopherol. Surmatis Joseph Donald, Weber Joseph) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2723278, 8.11.55

α-Токоферол получают конденсацией фитилхлорида с триметилгидрохиноном в присутствии BF_3-катализатора. Б. Фабричный

13309 П. Способ получения циклопентанофенантреновых соединений. Кайзер, Сварз (Process for the production of cyclopentanophenanthrene compounds. Kaiser E., Švarz J.) [Armour and Co.]. Англ. пат. 708955, 12.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii 648 (англ.)]

Циклопентанофенантреновые соединения, пригодные для применения в способах, описанных в пат. США 2520726, представляют в-ва изоформы, содержащей у атома $C_{(9)}$ группы $—CH(COOH)_2$, $—CH(COO—алкил)_2$ или $—CH(CONH_2)_2$. Эти группы превращают в $—CH_2COOH$ декарбоксилированием при нагревании в высоком вакууме или превращением в амид обработкой $SOCl_2$ и NH_3, после чего амид гидролизуют р-ром щелочи в гликоле. *Изо*-холестерилмалоновую к-ту декарбоксилируют при 175° в высоком вакууме, а затем при 200° в высоком вакууме до холестерил-9-уксусной к-ты. Получены также следующие в-ва: изостигмастерил малонамид и 9-уксусная к-та, холестен-9-уксусная к-та, изоситостерил-9-уксусная к-та и циклопентенофенантреновые соединения, содержащие CH_3 при атомах $C_{(2)}$ и $C_{(4')}$, $—CH_2COOH$ при атоме $C_{(9)}$ и $—CH(CH_3)(CH_2)_3$-$CH(CH_3)_2$, $—CH(CH_3)CH{=}CHCH(C_2H_5)CH(CH_3)_2$ или $CH(CH_3)(CH_2)_2C_6H_{13}$ при $C_{(3')}$. В. Уфимцев

13310 П. Способ выделения стеринов и родственных циклопентанофенантреновых соединений. Дректер, Конрад (Process of recovering sterols and like cyclopentanophenanthrene compounds. Drekter Isaac J., Conrad Lester I.) [American Cholesterol Products, Inc.]. Канад. пат. 509874, 8.02.55

Предложен способ выделения стеринов (I) и родственных циклопентанофенантреновых соединений (II), находящихся в форме сложных эфиров в восках, маслах и жирах (напр., шерстяном жире). Материал, содержащий I и II, обрабатывают 20%-ным водн. р-ром $Ba(OH)_2$ при ~ 100°, промывают, высушивают нерастворимый остаток и экстрагируют его р-рителем (напр., низшим спиртом или кетоном при выделении холестерина из воскообразных в-в), из которого при охлаждении выпадают I и II. А. Травин

13311 П. Получение соединений стероидов (Preparation of steroid compounds) [Merck & Co., Inc.]. Англ. пат. 707733, 21.04.54

Содержащие в положении 9,11 двойную связь 12-оксистероиды получают восстановлением соответствующих 12-кетостероидов H_2 в присутствии катализатора гидрирования и каталитич. кол-в минер. к-ты в р-ре низшего алифатич. спирта, содержащего 1—6 атомов С. Способ применим, в частности, для восстановления 3-окси-$\Delta^{9,11}$-12-кетохоленовой к-ты (I) или низшего алкильного эфира ее, получаемого действием на нее низшего алифатич. спирта, содержащего 1—6 атомов С, и минер. к-ты (до прибавления катализатора гидрирования) в низший алкильный эфир 3-окси-$\Delta^{9,11}$-12-оксихоленовой к-ты, который можно далее превратить в соответствующий 12-алкокси низший эфир удалением катализатора и обработкой низким алифатич. спиртом в присутствии минер. к-ты. В качестве катализаторов гидрирования применяют, предпочтительно, благородный металл и HCl или H_2SO_4. Напр., I обрабатывают при 20° метанолом в присутствии следов HCl (к-ты), полученный р-р метилового эфира встряхивают с H_2 в присутствии окиси Pt, последнюю отфильтровывают, к фильтрату прибавляют метанольный р-р HCl и дают стоять при 0°, получая метил-3-окси-$\Delta^{9,11}$-12-метоксихоленат; в другом примере опускают начальную стадию выдержки при 20° при этерификации кетокислоты. Ю. Вендельштейн

13312 П. Солюбилизация стероидов (Solubilization of steroids) [Merck and Co. Inc.]. Австрал. пат. 200265, 22.12.55

Предлагается состав, содержащий гормон надпочечников и солюбилизирующее в-во (соли желчных к-т, соли конъюгированных желчных к-т, N-ацилированные аминоалканолы). О. Магидсон

13313 П. Получение 3-ацилокси-Δ^{16}-аллопрегнен-20-онов (Production of 3-acyloxy Δ^{16}-allopregnene-20 ones) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik]. Англ. пат. 718883, 24.11.54

Для получения 3-ацилокси-Δ^{16}-аллопрегнен-20-онов диацилтоматидины подвергают интенсивному световому облучению или нагревают с карбоновыми к-тами, причем образуются диацилпсевдотоматидины, которые окисляют, напр., CrO_3, V_2O_5, H_2O_2, $KMnO_4$ или OsO_4. Ю. Вендельштейн

13314 П. Стероидный энолят щелочного металла. Нейтан, Хогг (Steroid alkali-metal enolates. Nathan Alan H., Hogg John A.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2719855, 4.10.55

Патентуется энолят 21-алкоксиоксалил-16-дегидропрогестерона ф-лы (I), где M — щел. металл, R — низший алкил, содержащий 1—8 атомов С. Н. Медаыховская

13315 П. 16-галоидопрогестероны, их 21-оксипроизводные и эфиры последних. Додсон, Солман (16-haloprogesterones, their 21-hydroxy derivatives and esters thereof. Dodson Raymond M., Sollmann Paul B.) [G. D. Searle and Co.]. Пат. США 2708201, 10.05.55

Патентуются соединения ф-лы (I), где R — H, OH, C_6H_5COO — (низший алкил)—COO — или радикал ф-лы $CH_2CH_2(CH)_n$ CH_2CH—(низший алкилен) — COO — (n-число менее 3), R′—хлор или бром. И. Горбовицкий

13316 П. Стероидный кеталь. Левин, Магерлейн, Томпсон (Steroid ketal. Levin Robert H., Magerlein Berney J., Thompson John L.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2719856, 4.10.55

Для получения кеталя 17 α, 21-диокси-5-прегнентриона-3,11,20 (I) и 3-тиогликолевой к-ты (II), смесь I и II нагревают при 0—100° в присутствии конденсирующего средства (сухой HCl, смеси сухого HCl и $ZnCl_2$ или смеси безводн. Na_2SO_4 и плавленного $ZnCl_2$). А. Травин

13317 П. Способ получения эпоксидов стероидов ряда тигогенина. Чеймберлин, Чемерда (Förfarande för framställning av epoxider av steroider av tigogeninserien. Chamberlin E. M., Chemerda J. M). [Merck & Co., Inc.]. Швед. пат. 150002, 17.05.55

Стероид ряда тигогенина, содержащий конъюгиро-

ванные двойные связи в положениях 7, 8 и 9, 11, окисляют до соответствующего эпоксида. Б. Фабричный

13318 П. Выделение сапогенинов. Уолл (Isolation of sapogenins. Wall Monroe E.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2719845, 4.10.55

Предложен способ очистки стероидных сапогенинов (I) (сарсапогенин, гекогенин, маногенин и их смеси). Неочищ. I кипятят при атмосферном давлении с избытком $(CH_3CO)_2O$, реакционную смесь экстрагируют несмешивающимся с $(CH_3CO)_2O$ р-рителем, содержащим не менее 80% алифатич. углеводородов C_5—C_8 и не более 20% ароматич. углеводородов (C_6H_6, $C_6H_5CH_3$), и из экстракта выделяют ацетильные производные I. А. Травин

13319 П. Способ получения антибиотиков (Verfahren zur Gewinnung von neuen, therapeutisch wirksamen antibiotischen Stoffen) [Chas. Pfizer and Co.]. Австр. пат. 181365, 10.03.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 35, 8215—8216 (нем.)]

Антибиотик получают выращиванием культуры *Streptomyces rimosus* на жидкой питательной среде в аэробных условиях и выделяют экстракцией культуральной жидкости или адсорбата из нее (уголь) органич. р-рителем, мало смешивающимся с водой (напр., бутанолом, амиловым сп. и др.), в слабощел. или сильнокислой среде. Из водн. р-ра аморфного в-ва антибиотик (террамицин) получают в кристаллич. форме, в частности в виде соли. И. Горбовицкий

13320 П. Усовершенствование в способах получения производных антибиотиков-оснований (Perfectionnements apportés aux procédés de préparation de dérives de substances antibiotiques basiques) [Laboratoires Pharmacentiques Debarge]. Франц. пат. 1031467, 24.06.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 17, 3923 (нем.)]

Смешивают р-р, напр., стрептомицина, ауреомицина, террамицина, полимиксинена или одной из их солей с р-ром высокомолекулярного в-ва кислотного характера, напр. олеиновой или пальмитиновой к-ты, жирных к-т хаульмугрового масла, кефалина, гепарина, карбоксицеллюлоз, рибо- или дезоксирибонуклеиновой к-ты, дубильной к-ты, узниновой к-ты (экстракт Usnea barbata) или одной из их солей. Полученный осадок фильтруют, промывают дистилл. водой и сушат. Напр., 2%-ный р-р олеата Na прибавляют к 10%-ному р-ру сульфата стрептомицина. Ю. Вендельштейн

13321 П. Антибиотик из *Streptomyces albo-niger*. Портер, Крупка, Богонос (Antibiotic from S. albo-niger. Porter John N., Krupka George C., Bohonoc Nestor) [Americain Cyanamid Co.]. Канад. пат. 509641, 1.02.55

Предложен новый, задерживающий рост бактерий и простейших антибиотик (I), получаемый выращиванием *Streptomyces albo-niger* в аэробных условиях на водн. питательной среде при 20—37° и при pH 4,5—9,0. I состоит из C (56,55%), H (6,35%), N (20,88%), O (16,22%), мало растворим в воде, этилацетате, $CHCl_3$, метилэтилкетоне, спирте, ацетоне и бутаноле, нерастворим в C_6H_6, толуоле, CCl_4 и эфире; УФ-спектр (в 0,1 н. NaOH): $\lambda_{макс}$ 275 *мμ* и $\lambda_{мин}$ 240 *мμ*; ИК-спектр (в минер. масле): 3309, 3200, 3125, 1645, 1600, 1560, 1512, 1428, 1403, 1345, 1303, 1248, 1230, 1184, 1158, 1107, 1070, 1040, 998, 968, 930, 871, 820, 791, 758 $см^{-1}$; показатель преломления кристаллов (параллельно длине) 1,610. Описан обладающий трипаноцидным действием хлоргидрата I (II). II получают вышеописанным образом, причем после выдерживания в течение 48 час. ферментационную жидкость доводят до щел. pH, экстрагируют *н*-бутанолом, бутаноловый р-р обрабатывают разб. HCl и из водн. р-ра получают II; показатель преломления кристаллов (параллельно длине) 1,522; ИК-спектр, 3400, 3212, 3160, 3080, 1662, 1570, 1415, 1308, 1250, 1210, 1168, 1102, 1063, 1045, 1026, 980, 876, 842, 820, 758 $см^{-1}$. А. Травин

13322 П. Способ получения лекарственного средства (Verfahren zur Herstellung eines Arzneimittels) [Dr. Madaus & Co.]. Пат. ФРГ 925062, 10.03.55

Хлорофилл или его растворимые в воде производные вводят в р-цию с пептидами, содержащими тиоаминокислоты с 3 или более остатками аминокислот, напр. с глутатионом, в среде, содержащей ионы H и OH, и получают в-во с обратимыми окислительно-восстановительными свойствами (продукт присоединения сульфгидрильной группы к производному хлорофилла), не обладающее бактерицидными свойствами, но способное изменять потенциал среды, создавая этим неблагоприятные условия для развития бактерий, напр. бактерий *Coli*. Практически патентуемое в-во, наряду с различными областями применения, целесообразно применять для лечения ран в виде тонких дисперсий с разбавителями (напр., тальком, сахаром), мазей, повязок, пропитанных им, и в смесях с различными носителями, не вступающими в р-цию с патентуемым в-вом. Ю. Вендельштейн

13323 П. Кристаллическая соль фумаровой кислоты и N-(2-пиридил)-N′-(2-тенил)-N,N′-диметилэтилендиамина (Crystaline fumaric acid salt of *n*-(2-pyridyl)-*n*-(2-thenyl-*n*-*n′*dimethyl ethylenediamine) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 694805, 29.04.53

Патентуемую соль получают нагреванием в р-ре 3 молей фумаровой к-ты с 2 молями тенилпирамина. Ее применяют в качестве антигистаминного агента в препаратах в смеси с ацетилсалициловой к-той, напр. в виде препаратов, содержащих 1—20 ч. соли тенилпирамина и фумаровой к-ты и 1—20 ч. ацетилсалициловой к-ты, в присутствии или отсутствие кофеина, фенолфталеина, ацетофенетидина или других лекарственных в-в. Ю. Вендельштейн

13324 П. Способ получения продуктов деполимеризации декстрана для фармацевтических целей. Лиллиеншёльд, Вилленберг (Verfahren zur Herstellung von Dextranabbauprodukten für pharmazeutische Zwecke. Lillienskiold Montagne von, Willenberg Werner). Пат. ФРГ 930652 21.07.55

В процессе получения декстрана (I) для фармацевтич. целей, особенно для вливаний, с мол. весом от 10^4 до $4{,}10^5$, путем сбраживания р-ра сахаров (напр., 12%-ного р-ра в присутствии питательных солей с помощью чистой культуры *Leuconostoc mesenteroides* в течение 3 дней при 25°) и гидролиза сырого I с помощью к-т, щелочей, энзима или H_2O_2, патентуется прибавление к р-ру продуктов гидролиза в-ва (II) не являющегося р-рителем, напр. спирта или ацетона, и центрифугирование с помощью отделяющего и осветляющего сепаратора для разделения на более легкую и тяжелую жидкую фазу, причем разделение проводят прибавлением II к нейтрализованному р-ру продуктов гидролиза I при 20°, частично осажденный продукт нагревание снова переводят в р-р, охлаждают до 20° и центрифугируют, или II прибавляют при повышенной т-ре и затем охлаждают. Сначала центрифугируют в делительной центрифуге при быстрой подаче, затем слегка мутную, более легкую фазу начисто отделяют в осветляющей центрифуге. Напр., к 82 *л* 8%-ного р-ра I, полученного гидролизом 0,056 н. HCl с относительной вязкостью 2,96 при 3,63 % остатка, прибавляют 60 *л* 93%-ного спирта; при 48° наступает помутнение. В течение 45 мин. охлаждают до 18° при размешивании и охлаждении водой и центрифугируют со скоростью 60 *л/час*. Содержащийся в более легкой фазе I обладает в водн. 5,96%-ном р-ре относительной вязкостью 4,33, а таковая высокомолекулярной фракции при 6,01%

остатка = 9,14. В других примерах описаны упомянутые выше варианты разделения фракций.

Ю. Вендельштейн

См. также: Общие вопр. 3777Бх. Органич. лекарств. в-ва 11624, 11670, 11695—11697, 11703, 11704, 11734, 11740—11742, 11758, 11767, 11772, 11782, 11796, 11810, 13164, 13181; 4065Бх, 4417Бх, 4419Бх, 4430Бх, 4447Бх, 4450Бх, 4455Бх, 4457Бх, 4465Бх, 4471Бх, 4475Бх, 4477Бх, 4485Бх, 4491Бх, 4496Бх, 4498Бх. Алкалоиды 12200—12204; 3887—3889Бх, 3923Бх, 4428Бх, 4449Бх. Витамины 11861, 11871, 12120, 12205; 3389Бх, 3472Бх, 3573Бх, 3879Бх, 3880Бх, 3920Бх. Гормоны 11668, 11836, 11845, 11847, 11848, 11853; 3377Бх, 3395Бх, 3396Бх, 3415Бх, 3604Бх, 3663Бх, 3678Бх. Антибиотики 11863; 3754Бх, 3755Бх, 3757—3761Бх, 3768Бх, 3771Бх, 3772Бх, 3776Бх, 3827Бх, 3828Бх. Методы анализа 12143, 12180, 12181, 12183, 12207; 3378Бх

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

13325. О связи между ростом кристаллов, светочувствительностью и центрами проявления в галоидосеребряных эмульсиях. Фаленс (Über die Beziehung zwischen Kristallwachstum, Lichtempfindlichkeit und Entwicklugszentren in Silberhalogenidemulsionen. Faelens P.), Z. wiss. Photogr., 1955, 50, Teil 1, № 1-12, 197—204 (нем.)

Исследована взаимозависимость между ростом микрокристаллов, положением и числом центров проявления (ЦП) и светочувствительностью (S) эмульсии. Крупнозернистые эмульсии получали добавлением р-ра $AgNO_3$ при т-ре 75° в течение 70 мин. к р-ру KBr с последующим физ. созреванием в течение 0,1, 2, 3 и 4 час. Содержание желатины в 1-м созревании 0,2% к конечному объему эмульсии; избыток KBr — большой. Микрофотографич. изучение показало, что при длительном физ. созревании происходит интенсивный рост первоначально плоских таблитчатых гекса- или тригональных зерен в 3-м измерении, что ведет к образованию октаэдров. При таком росте зерен происходит падение S и максим. плотности как при поверхностном, так и глубинном проявлении. В образовании фотолитич. почернения не отмечено различий в исследованных эмульсиях. Однослойные препараты эмульсий с наибольшей S (I) и с меньшей S (II) подвергали экспозиции, при которой все зерна становились проявляемыми, и обрабатывали их в течение 1,2,3, 5 и 7 мин. при 18° метологидрохиноновым проявителем с pH 8. Установлено, что при равной продолжительности (t) проявления число ЦП на зернах I намного больше, чем на зернах II. При 7 мин. обработки все зерна I полностью проявились, в то время как на зернах II наблюдались лишь частично проявленные участки. Опыты с меньшей t проявления показали, что низкая S II объясняется меньшим числом ЦП, а не малой скоростью восстановления. ЦП чаще образуются на экспонированной поверхности и реже на диагональных поверхностях зерен. В II ЦП расположены преимущественно в тех же геометрич. участках, которые свойственны форме кристалла; в I — располагаются беспорядочно. Падение S эмульсий при длительной рекристаллизации объясняется не только получением микрокристаллов более идеальной формы, но и меньшим числом нарушений и, следовательно, ЦП. Этот процесс может рассматриваться, как аналогичный обжигу кристаллов галоидного серебра, полученных из расплава. С. Бонгард

13326. Об исследованиях процессов созревания в галоидосеребряных желатиновых эмульсиях. Влияние желатины. Амман-Брасс (Über Untersuchungen des Reifungsprozesses in Silberhalogenid-Gelatineemulsionen. Der Einfluß der Gelatine. Ammann Brass H.), Z. wiss. Photogr., 1955, 50, Teil 1, № 1-12, 173—197 (нем.)

Рассмотрены вопросы о свойствах фотожелатины (I). Изложены общие представления о составных частях I. Определено понятие «инертная» I, т. е. свободная от ускоряющих созревание в-в — сернистых сенсибилизаторов (II). Рассмотрены методы получения инертной I и изучена дезактивация I с помощью $AgNO_3$ и AgCl. Добавление $AgNO_3$ к I связывает активную S, содержащуюся в II, с образованием Ag_2S. Погружением в р-р I AgCl-проволоки (30 мин. при 60—80°) дезактивированы многие активные I. Сделан вывод, что при изготовлении эмульсии, вследствие наличия Ag-солей, I необратимо изменяется, приобретая инертный характер. Дана сравнительная оценка аналитич. методов определения активной S в I. По разработанному методу наличие II в I (при условии содержания $\geqslant$ 0,3 *г* активной S на 100 *кг*) устанавливается по кривым зависимости между мутностью и продолжительностью физ. созревания спец. AgCl-эмульсии, содержащей малое к-во AgCl. Чувствительность метода возрастает при увеличении отношения I : AgCl (в наиболее чувствительной эмульсии 1,5 *г* $AgNO_3$ на 1 *кг* I). При исследовании 27 образцов различных I установлено, что при конц-ии I в эмульсии 0,1% специфич. различий между ними не наблюдается, проявляется лишь защитное действие I. Различия I мало заметны при конц-ии 0,5% и становятся определенными при конц-ии 5%. Общей характеристикой исследованных I оказался прирост мутности за вторую минуту созревания при конц-ии I 0,5%, который для 290 образцов из 326 составил 59% (±10%). Специфич. показателем свойств I служат максим. подъем кривой мутности при конц-ии I 5,3% и продолжительность созревания для его достижения. Найденным максим. подъемам кривых соответствовали приросты мутности от 0% до 250—300%, и I показали широкую кривую распределения по этому признаку. I, дающие прирост мутности выше 75—85%, содержат активную S. Кривая распределения I по наибольшему приросту мутности для I, обработанных $AgNO_3$, сужена, и ее максимум смещен в сторону меньших значений прироста мутности (< 75%). С. Бонгард

13327. К вопросу о проявлении диаминофенолом. Метр (A propos de développement: le diaminophenol. Maitre A.), Photo-rev., 1956, 68, août, 198 (франц.)

Предлагается проявитель для пластинок и пленок следующего состава: воды 1 *л*, сульфита натрия безводн. 3 *г*, диаминофенола 1 *г*, молочной к-ты 10 капель. Продолжительность проявления 20 мин. при 17—19°; она может быть изменена, в зависимости от экспозиции, от 15 до 30 мин. Можно получить удовлетворительные результаты при 2—3-кратной недодержке, при 30 мин. проявления. После 8—10 мин. проявления можно пользоваться относительно ярким желтым светом для визуального контроля изображения. К. Мархилевич

13328. О подборе проявителей для фотографических снимков метеоров. Иваников В. И., Бюл. Сталинаб. астрон. обсерв., 1955, № 14, 12—13

13329. Диффузия гидрохинона и ионов стронция в желатине. Лю-Валле, Даннингтон, Марньетти (The diffusion of hydroquinone and strontium ion in gelatin. LuValle J. E., Dunnington F. M., Margnetti C.), Photogr. Engng, 1955, 6, № 1, 42—49 (англ.)

Диффузия составных частей проявляющего р-ра в эмульсионный слой и продуктов р-ции из слоя имеет значение при исследовании механизма хим. проявления. Описывается методика и результаты начатого

исследования по диффузии проявляющих в-в. Использовался метод с применением радиоактивного углерода. Приводятся результаты, полученные в отношении гидрохинона, а также результаты предварительных опытов, проведенных с $SrCl_2$. К. Мархилевич

13330. Влияние предварительной обработки на реакцию перекиси водорода с серебром изображения. Лакки, Джеймс, Ванселоу (The effect of various pretreatments on the reaction of hydrogen peroxid with a silver image. Luckey G. W., James T. H., Vanselow W.), Photogr. Sci. and Techn., 1955, 2, № 4, 130—134 (англ.)

Исследовались факторы, влияющие на взаимодействие H_2O_2 с серебром изображения в желатиновом слое на более плотных участках, в результате которого происходит растворение Ag и содержащей его желатины. Процесс применяют при получении рельефных изображений. Для изучения факторов, влияющих на разложение H_2O_2 серебром, кружок (диаметром 1,9 *см*) равномерно экспонированной и проявленной пленки на ацетилбутилатцеллюлозной основе погружали в р-р H_2O_2 и измеряли время (t), необходимое для накопления пленкой пузырьков O_2 и всплывания ее на поверхность. Установлено, что t обратно пропорционально плотности (D) Ag-изображения в пределах 0,6—2,0; при больших D, по-видимому, влияет диффузия, при меньших — пузырьки отделяются от пленки до ее всплывания. В пределах конц-ий 4—33% t обратно пропорционально конц-ии H_2O_2; t экспоненциально уменьшается с ростом т-ры в пределах от 0° до 63°. Кажущаяся энергия активации E=12—13 *ккал/моль* мало изменяется от предварительной обработки (ПО) и лишь в случае содержащего Se тонирующего р-ра возрастает до 15 *ккал/моль*. От pH р-ров ПО в пределах pH 4—13 t практически не зависит. ПО пленки р-рами KCN, $Na_2S_2O_3$ и Ag-солей снижает t. Так, ПО в 0,001 M р-ре солей Ag снижает t в 7 раз, причем повышение конц-ии дает незначительный эффект; ПО в 0,01 M р-ре KBr или KJ повышает t в 4 раза. Дубление формальдегидом увеличивает t. ПО в р-рах в-в, содержащих S и Se, и производных тиомочевины также увеличивает t. Результаты опытов согласуются с механизмом процесса, предложенным Вейссом и Абелем. Электроны переносятся с Ag к H_2O_2. Образующиеся при этом OH-радикалы реагируют с желатиной или другими составными в-вами слоя. Если эти в-ва окисляются, радикал отдает заряд и выделяет O_2. В-ва, тормозящие этот процесс, напр., содержащие Se в-ва тонирующего р-ра, и в-ва, содержащие S, препятствуют переносу электрона с Ag или реагируют с H_2O_2 и радикалами. С. Бонгард

13331. Упрощенный метод удаления одного из эмульсионных слоев с двухсторонней рентгенопленки. Голден (A simplified method for removing one emulsion of a double-coated X-ray film. Golden R.), Photogr. Sci. and Techn., 1956, 3, № 1, 10 (англ.)

Описан прием удаления одного из эмульсионных слоев двухсторонней рентгенопленки без повреждения второго слоя. С. Бонгард

13332. Исследование мутности неэкспонированного проявленного фотографического слоя. Зеликман В. Л., Дмитриева В. А., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, № 3, 192—199

Описаны методика и результаты исследования зависимости мутности проявленного неэкспонированного слоя от различных факторов. Мутность выражается величиной коэфф. Калльє. Мутность повышается с увеличением $\bar{a}$ — средней величины микрокристаллов галлоидного серебра (от 0,2 до 2,84 μ^2), с уменьшением ρ — плотности упаковки микрокристаллов (от 4,0 до 0,5) и с ростом уд. электропроводности эмульсии (от $3800\cdot10^{-6}$ до $8200\cdot10^{-6}$ $ом^{-1}$ $см^{-1}$). Увеличение толщины защитного слоя (с 1,5 до 3,0 μ) уменьшает мутность, которая увеличивается под действием матирующих в-в защитного слоя. Рассматриваются причины мутности и объясняются найденные закономерности. К. Мархилевич

13333. Новая высокочувствительная инфрахроматическая пленка. Соловьев С. М., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, № 3, 233—234

Описаны свойства и области применения высокочувствительной инфрахроматич. пленки Кодак. Даны рекомендации по съемке, а также химико-фотографич. обработке пленки. С. Бонгард

13334. Фотографические изображения, отличающиеся высокой детализированностью; способы и процессы их изготовления. Лашено (Images photographiques d'une grande finesse. Méthods et procédés pour les obtenir. Lachenaud M.), Phoro-Revue, 1956, 68, juin, 130—134 (франц.)

Обзор. Рассматриваются в историческом аспекте средства улучшения качества фотографич. изображений в отношении уменьшения зернистости и увеличения разрешающей способности: мелкозернистое проявление, физ. проявление, мелкозернистые бромосеребряные желатиновые эмульсии, способы мокрый и сухой коллодионные и их варианты, способ Гольдберга и слои с хромированными коллоидами. К. Мархилевич

13335. Дублирование микрофильмов диазотипным способом. Бенбрук (Diazotype duplication of microfilm. Benbrook Charles H.), Phorogr. Engng, 1956, 7, № 1, 7—11 (англ.)

Для дублирования микрофильмов на диазотипных бумагах применяется способ обработки NH_3-газом. Для изготовления диазотипной бумаги на бумажную основу наносят при помощи ролика р-р диазосоединения и компоненты или смеси их, а также нелетучей к-ты (лимонной), стабилизатора ($ZnCl_2$) и в-ва, препятствующего окислению (тиомочевины). Избыток р-ра удаляют струей воздуха, после чего бумагу сушат при повышенной т-ре, охлаждают, и сматывают в рулон. Для приготовления диазотипного материала на пленке (обычно ацетатной) применяют два способа. В первом р-р наносят при помощи нескольких набрасывающих валиков; после удаления избытка р-ра пленка поступает в камеру для сушки, охлаждается и сматывается в рулон. Во втором способе пленка проходит по направляющему купающему валику, соприкасаясь при этом с поверхностью р-ра, и сразу поступает в сушку. Наносимый на основу р-р содержит в-ва, размягчающие и растворяющие основу, чтобы облегчить проникновение в нее р-ра. Для обработки диазотипных копий с микрофильмов имеется спец. машина Озалид (модель J). В ней ролик оригинального микрофильма в 300 *м* и ролик диазотипной пленки расположены на двух осях; при движении пленки вступают в контакт у поверхности стеклянного цилиндра (диам. 10 *см*), в центре которого находится ртутная лампа (1000 *вт*). Экспозицию регулируют скоростью движения пленок от 6 до 15 *м* в 1 мин. После экспонирования пленка поступает в отделение для проявления NH_3-газом, затем в сушильную камеру и на приемную ось. Диазотипные копии на пленке отличаются высоким качеством изображения. Тон изображений — черный, вначале иногда красноватый. Стабильность изображения удовлетворительная. К. Мархилевич

13336. Применение фенидона при обработке цветных пленок с обращением. Монакези (Impiego del phenidone nel trattamento dei materiali invertibili a colori. Monachesi Paolo), Progr. fotogr., 1956, 63, № 6, 254—256 (итал.)

Разработан фенидоногидрохиноновый проявитель для цветной пленки анскоколор (для первого проявления). Состав проявителя: гексаметафосфата K, Na или калгона 2 *г*, Na_2SO_3 безводн. 50 *г*, гидрохинона 6 *г*, соды безводн. 30 *г*, фенидона 0,2 *г*, KCNS 2 *г*, KBr 4 *г*, р-ра антивуалирующего в-ва 40 *мл*, воды до 1 *л*. Р-р антивуалирующего в-ва содержит в 1 *л*: нитробензимидазолнитрата 0,5 *г*, соды безводн. 10 *г*, калгона (не обязательно) 0,5 *г*. Приводится состав р-ров и условия всего процесса обработки пленки анскоколор с обращением. К. Мархилевич

13337. **Особый случай вертикального эффекта проявления в цветных многослойных пленках. Виленский Ю. Б.,** Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, **1**, № 3, 206—208

Описан особый случай вертикального эффекта цветного проявления, связанный с диффузией продуктов окисления проявляющего в-ва из слоя, где они образовались, в смежные слои, где эти продукты с имеющимися компонентами образуют красители. Описанное явление наблюдается в случае малоактивных желтых компонент — производных бензоилуксусной к-ты. К. Мархилевич

13338. **Развитие ксерографии (электрофотографии). Ляликов К. С.,** Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, **1**, № 3, 226—230

Обзор способов усовершенствования материалов и процессов ксерографии (К): повышения светочувствительности, увеличения разрешающей способности, улучшения градационных характеристик. Рассматривается пригодность К для получения полутоновых изображений, выпуск ксерографич. бумаги, усовершенствование аппаратуры, применение в радиографии, репродуцирование аэроснимков и др.; преимущества К — быстрота и дешевизна, существенный недостаток — наличие частей аппарата, заряженных до высокого потенциала. К. Мархилевич

13339. **Фотохимический процесс печати на стекле и металле. Балонов М. Х.,** Радиотехн. произ-во, 1956, Сб. 1, М., 46—47

На обезжиренную поверхность стеклянной или металлич. пластинки наносят светочувствительный коллоид (I). Фотографич. слой в контакте с негативом, калькой или диапозитивом экспонируют УФ-лучами от дуговой или ртутной кварцевой лампы и проявляют изображение 3%-ным водн. р-ром анилинового красителя. Участки I, подвергшиеся действию УФ-лучей, нерастворимы в воде и окрашиваются, а неэкспонированные участки растворяются в проявителе. Для укрепления полученного изображения проводят дубление отпечатка. Состав I: вода 1 *л*, столярный клей 94 *г*, $K_2Cr_2O_7$ 13 *г*, водн. NH_3 7 *мл* (добавляют перед употреблением). С. Бонгард

13340. **Изготовление цветных алюминиевых табличек фотохимическим способом. Померанц И. И., Ривлина А. И.,** Информ.-техн. сб. М-ва элекротехн. пром-сти СССР, 1955, № 79, 31—33

Описано приготовление р-ров светочувствительного коллоида и красителя и процесс фотографич. изготовления одно- и двухцветных паспортных алюминиевых табличек. Пленка хромированного коллоида, покрывающая таблички, после экспозиции и проявления окрашивается водорастворимыми красителями способом погружения. Для повышения качества пленки ее покрывают нежелтеющим лаком УВЛ-1 (при горячей сушке — 1 час при 120—150°), разбавленным ксилолом до вязкости 11—12 сек. по ВЗ-4. Красители должны быть термостойкими (выдерживать ⩾ 1000 час. при 120—150°) и светопрочными (не изменяться в течение 8 месяцев при солнечном освещении). Двухцветные таблички изготовляют в два приема при точном наложении негативов на поверхность пластинки покрытии ее лаком между двумя процессами. Б. Шемякин

13341 К. **Основы фотографии с лабораторными опытами. Изд. 3-е Боучер** (Fundamentals of photography; with laboratory experiments. 3 ed. Boucher Paul Edward. Van Nostrand; London, Macmillan, 1955, 473 pp., ill., 6.75 doll., 37 sh. 6 d.) (англ.)

13342 П. **Суперсенсибилизация сложными мероцианиновыми красителями. Карролл** (Supersensitization with complex merocyanine dyes. Carroll Burt H.) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канад. пат. 511770, 12.04.55

Патентуется галоидосеребряная эмульсия, сенсибилизированная суперсенсибилизирующей смесью, включающей по крайней мере один мезозамещ. краситель строения R—(Z)N—C=CH—C(D)=CH—(Z′)C=N(X)—R′(I) и по крайней мере один сложный мероцианиновый краситель строения R^2—(Z^2)N—C(=L—L)$_{n-1}$=C(S)—CO—N(R^3)—C=C—CO—N(R^4)—CS—S(II). В I R и R′—алкилы; D—алкил или арил; Z и Z′—неметаллич. атомы для замыкания гетероциклич. ядра бензотиазольного, бензоселеназольного или β-нафтотиазольного ряда; X—анион. В II R^2, R^3, R^4—алкилы; L—метиновая группа; $n=1-2$; Z^2— неметаллич. атомы для замыкания гетероциклич. ядра бензотиазольного или β-нафтотиазольного ряда. В частности, патентуется смесь красителей, где в I R′, R′ и D — C_2H_5; Z и Z′— неметаллич. атомы для замыкания. β-нафтотиазольного ядра, в—II R^2—C_2H_5; (L—L)$_{n-1}$—CH—C(C_2H_5); R^3 и R^4—β-метоксильные группы; Z^2— неметаллич. атомы для замыкания β-нафтотиазольного ядра. Указаны суперсенсибилизирующие смеси для сенсибилизации галоидосеребряных эмульсий: а) соль 3,3′-диалкил-9-фенилтиакарбоцианина и 2-(3-алкил-4-оксо-2-тионо-5-тиазолидилиден)-3-алкил-5-[(3-алкил-2(3)-бензтиазолилиден) этилиден]-4-тиазолиден; б) 3,3′,9-триэтил-4,5,4′,5′-дибензотиакарбоцианинбромид и 5-[(1-этил-2(1)-β-нафтотиазолиден)-α-этилэтилиден]-3-β-метоксиэтил-2-(3-β-метоксиэтил-4-оксо-2-тионо-5-тиазолидилиден)-4-тиазолидон. С. Бонгард

13343 П. **Способ изготовления противоореольных и фильтровых слоев** (Procédé de fabrication de couches antihalo et de couches filtrantes) [Agfa Akt.-Ges. für Photofabrikation]. Франц. пат. 1097421, 5.07.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 145 (франц.)]

Предлагается для получения противоореольных и фильтровых слоев применять красители, образующиеся при конденсации карбазолальдегида, у которого атом N содержит органич. заместитель, с в-вом (I), содержащим активную метиленовую группу, причем по крайней мере одно из этих соединений содержит группу, повышающую растворимость. В качестве I указаны малодинитрил, амид или сложный эфир циануксусной к-ты, цианацетобензол и его производные, содержащие различные заместители в ядре, метиленовые производные пиразолона, малоновые эфиры и N-содержащие гетероциклич. соединения, имеющие метиленовую группу в α- или γ-положении к атому N. С. Бонгард

13344 П. **Новый порошкообразный фотографический проявитель. Крайдел, Виитала** (Nouveau révélateur photographique en poudre. Kridel Donals I., Wiitala Edwin S.) [Kodak-Pathe]. Франц. пат. 1079629, 1.12.54 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 99 (франц.)]

Патентуется проявитель, содержащий органич. проявляющее в-во, растворимый, стабильный и удовлетворяющий требованиям фотографии борат, суль-

фит или карбонат щел. металла и стабилизатор — метаборную к-ту. С. Бонгард

13345 П. Способ регенерации остатков фото- и кинопленок. Кенель, Боден (Procédé de récupération des déchets de pellicules photographiques on cinématographiques. Quesnel G., Baudin I.). Франц. пат. 1080393, 8.12.54 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 99 (франц.)]

Остатки пленки разрезают на мелкие куски (напр., 1×1 *см*) и погружают в жидкость (к-ту, щелочь или нейтр. жидкость, минер. или органич.), содержащую или не содержащую моющих в-в или детергентов, с уд. в. 1,2—1,5. Эта жидкость позволяет разделить путем флотации остатки нитроцеллюлозы (I) и других органич. эфиров целлюлозы (II). I оседают на дно, II — всплывают на поверхность. С. Бонгард

13346 П. Стабилизация фототермографических отпечатков. Ванселоу, Лирмейкерс (Stabilization of photothermographic prints. Vanselow Waldemar, Leermakers John A.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2732304, 24.01.56

Патентуется способ защиты фототермографич. изображений от действия света. Так как применяемые в термографии оксалаты Ag и Hg в основном чувствительны к УФ-лучам, для стабилизации требуется защита от этих лучей. При изготовлении фототермографич. материала на светочувствительный слой, содержащий оксалаты Ag или Hg, наносят слой в-ва (I), которое пропускает УФ-лучи. После нагревания слоя для проявления изображения I становится непрозрачным к УФ-лучам. В случае материалов на прозрачной подложке наносят слои I с обеих сторон. В качестве I могут применяться поливинилбутираль, поливиниловый спирт, сахара, салициловый альдегид, пиперональ-ацетофенон, бензоилацетон, диацетил и моноэтиловый эфир этиленгликоля. Наиболее пригодны OH-содержащие соединения: сахара (*d*- и *l*-арабиноза, *d*-галактоза и *d*-ликсоза, *l*-рамноза и *l*-ксилоза), поливиниловый спирт и поливинилбутираль, дающий наибольшую стабилизацию из указанных в-в. Примеры: 1) на Hg-оксалатный колл. слой наносят слой (толщиной 0,2 *мм*) поливинилбутираля с пластификатором триэтиленгликоль-ди-2-этилбутиратом. Слой пропускает УФ-лучи до 286 *мμ*. После экспонирования слоя и проявления изображения в течение 6 мин. при 145° защитный слой пропускает свет лишь до 358 *мμ*; 2) 2 *г* *l*-ксилозы в 5 *мл* воды добавляют к 100 *мл* 7%-ного р-ра желатины при pH 4,0. Защитный слой наносят из расчета 1 *мл* р-ра на 10 *см*^{2} поверхности (1—2 *мг* *l*-ксилозы на 1 *см*^{2}). С. Бонгард

13347 П. Диазотипные слои, содержащие карбоксамиды. Боткин, Сулих (Light-sensitive diazotype layers containing carboxamides. Botkin Carl, Sulich John, Jr) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2727820, 20.12.55

Патентуется способ изготовления диазотипных отпечатков, заключающийся в нанесении на подложку светочувствительного р-ра (I), высушивании фотоматериала, экспонировании его УФ-лучами и проявлении NH_3-газом. I содержит стабилизированное диазосоединение, по крайней мере одну азокомпоненту и 10—50 вес. % карбоксамида строения $RCONH_2$ или $R'NHCONH_2$, где R — H, CH_3-, CH_3O- или C_2H_5O-группа; R'—H, CH_3- или C_2H_5-группа. С. Бонгард

13348 П. Метод получения фотографических изображений. Алфен, Диппел, Лели (Method of producing photographic images. Alphen Pieter M., Dippel Cornelis J., Lely Jan A.) [N. V. Philips' Gloeilampenfabriken]. Канад. пат. 519250, 6.12.55

Патентуется способ получения фотографич. металлич. изображения, включающий экспонирование светочувствительного материала, полученного при обработке слоя лиофильного коллоида р-ром светочувствительного диазосоединения (I), и физ. проявление скрытого металлич. изображения, образованного при р-ции продуктов светового распада I с солью ртути. Конц-ия I в слое должна быть не менее 1000/*K ммоль/см*^{3}, где *K* — десятичный коэфф. абсорбции I по отношению к применяемому актиничному свету, выраженный в *см*^{2}/*ммоль*. Продолжительность и интенсивность освещения контролируют для предотвращения образования изображения во внутренних участках слоя светочувствительного материала. В качестве I указано оксидиазониевое соединение. С. Бонгард

13349 П. Фотографический многослойный материал. Чаллис, Ли (Photographisches Mehrschichtmaterial. Challis Kenneth John, Lee Edward William) [Ilford Ltd]. Пат. ФРГ 921067, 6.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6179 (нем.)]

Патентуется способ нанесения желатиновых, в частности галоидосеребряных эмульсионных слоев (I), на сильно гидрофобную подложку (II) из смешанных полимеризатов винилхлорида с винилиденхлоридом или другими полимеризующимися виниловыми соединениями (напр., ацетатом, ацеталем и т. п.). Сначала на II наносят тонкий слой из метилметакрилатполимеризата (напр., искусств. смолы диакон-Д), а затем тонкий слой нитроцеллюлозы, на который наносят I; в отдельных случаях предварительно наносят слой чистой желатины. Способ применим для нанесения в обратном порядке защитных слоев из в-ва II на обработанную кинопленку. С. Бонгард

13350 П. Окрашенные цветные компоненты, содержащие группы, придающие растворимость. Грехэм, Виттум, Вейсбергер (Colored couplers, containing solubilizing groups. Graham Bruce, Vittum Paul W., Weissberger Arnold) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2725292, 29.11.55

Патентуются галоидосеребряные эмульсии, содержащие цветные компоненты общей ф-лы R :: ::C—N=N—C_6H_4—X—CH_2—Z (R—атомы для замыкания кольца пиразолона, фенола или нафтола; C — атом C, находящийся в положении 4 указанного кольца; X — O или простая связь в пара-положении к азогруппе; Z — карбоксильная или сульфогруппа, их растворимые в воде соли или алкильные эфиры). В. Уфимцев

13351 П. Способ получения цветного фотографического изображения (Procédé pour la production d'une image photographique en couleurs) [Gevaert Photo-Producten N. V.]. Франц. пат. 1080061, 6.12.54 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 98 (франц.)]

Один из двух галоидосеребряных эмульсионных слоев повторно (после проявления) экспонируют светом, пропускаемым, по крайней мере, одним окрашенным изображением в другом слое, и подвергают первый слой селективному цветному проявлению. С. Бонгард

См. также: Хромиров. коллоиды 11313. Проявление 11320. Красители 13202, 13203. Фотограф. матер., св-ва 11317—11319

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

13352. Первый международный конгресс по изучению эфирных масел.—(Premier congrès international d'études et de recherches sur les essences. Reggio de Calabre 27—28 et 29 mars 1956.—), Inds parfum., 1956, **11**, № 8, 292—294 (франц.)

13353. Производство перечной мяты в Болгарии. Части I, II. Возделывание перечной мяты в Бол-

гарии. Иринчев (Bulgaria's peppermint industry. I. II. The cultivation of peppermint in Bulgaria. Irinchev Ivan), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1954, **45**, № 8, 249—251; 1955, **46**, № 2, 42—45 (англ.)

I. История культивирования перечной мяты, районы ее возделывания.

II. Указано, что почвенные и климатич. условия в Болгарии благоприятны для возделывания перечной мяты и оказывают благоприятное влияние на урожай и качество масла осенних посадок. Перечная мята возделывается как однолетнее растение, иногда—2-летнее. Однолетняя перечная мята дает урожай и качество масла очень хорошие. Средний урожай перечной мяты с 0,4 *га* составляет 16—18 *кг* масла, при применении всего агротехнич. комплекса — 28—36 *кг* масла.

А. Баскакова

13354. Индийское эфирное масло перечной мяты и пути для его дальнейшего улучшения. Датт (Indian peppermint oil and its scope for further improvement. Dutt Krishna Bhushan), Indian Soap J., 1955, **20**, № 7, 179—182 (англ.)

В Индии имеется много разных видов мяты, но их масло содержит мало ментола. Указано, что для получения масла высокого качества требуется создать оптимальные условия произрастания, собрать урожай в оптимальные сроки (полная стадия цветения), надлежащим образом провести дистилляцию, ректификацию. Если при соблюдении всех условий масло получается невысокого качества, то для получения хорошего масла остается единственное средство — выведение гибридов мяты в соответствии с климатич., почвенными и другие географич. особенностями страны.

А. Баскакова

13355. Карбонильные и карбинольные соединения эфирного масла *Artemisia eucina* P. Poi. **Сообщение I. Горяев М. И., Игнатова Л. А., Шабанов И. М.,** Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1955, № 8, 144—153 (рез. казах.)

Изучены карбонильные и карбинольные соединения эфирного масла *Artemisia eucina* P. Poi, полученного из недозрелых семяпочек полыни, собранной в южной части Казахстана. Масло имеет $n^{20}D$ 1,4581; d^{20}_{20} 0,9277; $[\alpha]D$ +3.13°, кислотное число 0,73; эфирное число 33,70; эфирное число после ацетилирования 47,2; поверхностное натяжение $\sigma = 29{,}88$ *дин/см*; растворимость в 70%-ном спирте 1 : 0,48; в 80%-ном 1:0,28; в 90%-ном — смешивается во всех отношениях; вязкость (в *спуазах*) при 20°—3,8; 40°—2,26; 60°—1,45; 80°—0,959; 97°—0,72 (определена в вискозиметре Оствальда). При исследовании масла в нем впервые обнаружено присутствие карбонильных соединений в кол-ве 6%, представленных в основном туйоном (смесь α- и β-изомеров). Остаток, получающийся при вакуумной разгонке карбонильных соединений, представляет собой, вероятно, смесь различных компонентов, полученных в результате изомеризации туйона под действием к-т, щелочей и нагревания. Накопление туйона, по-видимому, происходит в более поздней стадии развития растения, когда процессы ассимиляции и роста значительно замедляются. В масле найдено также 5—7% туйилового спирта, который, по-видимому, является основным терпеновым спиртом этого масла.

Н. Любошиц

13356. Состав эфирного масла листьев *Thuja standishii* Carr. **Накацука, Хиросэ** (Composition of the essential oil from leaves of «Nezuko» (*Thuja standishii* Carr). Nakatsuka Tomoichiro, Hirose Yoshiyuki), 日本林學會誌, Нихон рингаккайси, J. Japan. Forest. Soc., 1955, **37**, № 11, 496—498 (англ.; рез. япон.)

Исследован состав эфирного масла, полученного перегонкой с паром листьев *Thuja standishii* Carr., с выходом 0,73%. Желтоватое с приятным запахом масло имеет $n^{17}D$ 1,4695, d^{17}_4 0,8920, $[\alpha]^{17}D$ +8,01°, кислотное число 0, эфирное число (ЭЧ) 49,1, ЭЧ после ацетилирования 78,3; р-ция с $FeCl_3$ отрицательная, р-ция Толленса и диазореакция положительные. При исследовании состава масла найдено, что оно содержит α-пинен, камфен, *l*-фенхон, *l*-борнеол, борнилацетат, небольшое кол-во сесквитерпеновых спиртов и неидентифицированных углеводородов.

Н. Любошиц

13357. О новом методе определения эфирных масел в пряностях и лекарственных травах. Хадорн, Юнгкунц, Бифер (Über eine neue Methode zur Bestimmung der ätherischen Öle in Gewürzen und Drogen. Hadorn H., Jungkunz R., Biefer R. W.), Mitt Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1954, **45**, № 3, 200—221 (нем.; рез. франц., англ.)

При обсуждении и эксперим. проверке различных методов определения эфирных масел в пряностях и аптекарских товарах найдено, что все они обладают недостатками: весовой метод Грибеля дает низкие и колеблющиеся выходы; объемный метод Клевенжера дает удовлетворительные результаты, но требует большого кол-ва в-ва (50 *г*), методом Флюка не полностью определяется эфирное масло в лимонных корках. Предлагается новый так называемый диффузионный метод определения эфирных масел в пряностях и аптекарских товарах. В чистом сухом цилиндрике с дужками взвешивают 20—150 *мг* испытуемого материала с точностью до 0,02 *мг*, добавляют 1 *мл* воды и кварцевый песок на кончике шпателя. Цилиндрик тотчас подвешивается в спец. аппарат, куда предварительно загружают 10 *мл* 0,25 н. смеси бихромата с серной к-той, аппарат закрывают и ставят в нагретый до 105° сушильный шкаф. Через 1,5—2 часа аппарат вынимают и приливают из капельной воронки еще 1 *мл* воды и опять ставят на 1,5 час. в сушильный шкаф. Эфирное масло улетучивается с водой, адсорбируется хромовой смесью и окисляется. Кол-во $K_2Cr_2O_7$, пошедшего на окисление эфирного масла, определяется йодометрически. Содержание эфирного масла в сырье вычисляется по кол-ву пошедшего на окисление $K_2Cr_2O_7$ с помощью установленных для каждого масла факторов окисления. При сопоставлении с методом Флюка найдено, что в некоторых случаях (мускатный орех, анис, бадьян, цветы ромашки) содержание эфирного масла, определенное предложенным методом, ниже. Метод дает воспроизводимые результаты.

А. Баскакова

13358. Применение полярографических методов в анализе эфирных масел. Трифонов (L'emploi des méthodes polarographiques dans l'analyse des essences. Trifonow A.), Inds. parfum., 1956, **11**, № 8, 281—284 (франц.)

Краткий обзор полярографич. метода определения альдегидов (цитраля, цитронеллаля, коричного и др.) и кетонов (ионона, ирона, карвона и др.) в эфирных маслах.

Е. Смольянинова

13359. Парфюмерная промышленность в Англии. Уэлс (L'industrie de la parfumerie en Angleterre. Wells F. W.), Inds parfum., 1956, **11**, № 8, 285—291 (франц.)

Краткий обзор парфюмерной пром-сти Англии: произ-во эфирных масел (мяты, лаванды и др.), синтетич. душистых в-в (указано на высокое качество фенилэтилового спирта, линалилацетата и др.) и произ-во готовых отдушек. Приведены константы х. ч. душистых синтетич. в-в.

Е. Смольянинова

13360. Современные отдушки для мыла. Хагеман (Die neuzeitliche Seifenparfümierung. Hagemann Alfred), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 11,

299; № 12, 337—338 (нем.; рез. англ., франц., исп.)
Краткие сведения о современных отдушках для мыла. Даны указания по применению различных отдушек. С. Корэ

13361. Применение водного раствора уксуснокислого алюминия в косметике. Лейдериц (Inwiefern die klassische Essigsaure Tonerdelösung, der Liquor Aluminii acetici, kosmetisch interessant ist. Leideritz Hans), Parfum. und Kosmetik, 1954, 35, № 9, 356—359 (нем.; рез. англ., франц.)
Отмечается возможность применения водн. р-ра уксуснокислого алюминия (I) в косметич. препаратах. Описаны свойства и получение I и приводятся рецептуры косметич. средств, содержащих наряду с I салициловую к-ту, сапонин, Zn, медь. А. Войцеховская

13362. Мёд как будущее сырье в косметике. Трюте (Le miel, matière première de l'avenir en cosmétologie. Trutey A.), Inds parfum., 1956, 11, № 8, 295 (франц.)
Указано на возможность применения меда в косметике и на его целебные свойства. Приведено несколько рецептур косметич. препаратов, составленных на основе меда. Е. Смольянинова

13363. Некоторые химические и физические свойства жира выдры. Кросс (Mink oil some chemical and physical characteristics. Cross John M.), Drug and Allied Inds, 1955, 41, № 9, 5 (англ.)
Рассмотрена возможность применения в косметич. и фармацевтич. пром-сти рафинированного жира выдры, характеризующегося следующими показателями: $d^{25}{}_{25}$ 0,912, n^{25} 1,4662, йодное число (по Ганусу) 79,4, число омыления 202,7, кислотное число 4,9 *мл* 0,1 н. NaOH на 10 *г* масла, вязкость (по Оствальду) 50 *спуаз* при 29°, поверхностное натяжение 31 при 29°, $[\alpha]^{28}D$ 0,0°, неомыляемых 0,2%, т-ра застывания свободных жирных к-т 29°; прозрачная желтоватая жидкость с жирным запахом и слабым привкусом, не растворяется в воде, спирте и CH_3OH, растворима в $CHCl_3$, CCl_4, эфире, C_6H_6, ацетоне. Жир легко всасывается кожей и не вызывает раздражения. М. Колосова

13364. Окрашивание косметических изделий, пищевых продуктов и лекарственных средств. Кёниг (Über die Färbung von Lebensmitteln, Arzneimitteln und kosmetischen Erzeugnissen. König Roderich), Med. Monatsschr., 1955, 9, № 2, 110—113 (нем.; рез. англ.)
Обсуждается возможность применения красителей. Приводятся наименования некоторых безвредных синтетич. и естественных красителей. А. Войцеховская

13365. Препараты против загара. Агравал (Antisunburn preparations. Agrawal S. K.), Brit. and Overseas Pharmacist, 1955, 108, № 7, 199—200 (англ.)
Отмечено положительное действие солнечных лучей в умеренных дозах, но указано на значительный вред, наносимый повышенными дозами солнечных лучей; описан механизм действия лучей, изменения, происходящие в коже и в организме; отмечены факторы, обусловливающие степень загара, и перечислены современные средства защиты от загара, предохраняющие и смягчающие; подчеркнуто, что рациональных средств лечения ожога не существует. Ю. Вендельштейн

13366. Действие 1, 2-пропиленгликоля на кожу человека. Фридерих, Виль (Über die Verträglichkeit von 1, 2-Propylenglykol an der menschlichen Haut. Friederich H. C., Wiehl R.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 2, 37—39 (нем.; рез. англ., франц., исп.)
Обзор. Библ. 22 назв. А. В.

13367. Холодная завивка. Часть 1, 2. Уокер (Die Kaltwelle. 1,2 Teil. Walker G. T.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 11, 297—299; № 13, 365—366; № 14, 390 (нем.; рез. англ., франц., исп.)
Обзор развития средств для холодной завивки и теоретич. обоснование этого процесса. В. Мазюкевич

13368. О действии меркаптановых соединений на изменение формы волос. Хейлингёттер (Über die Wirksamkeit einer Mercaptoverbindung bei der Haarformung. Heilingötter R.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 3, 59—61 (нем.)
Рассматривается пригодность различных меркаптановых соединений для холодной завивки волос в зависимости от их устойчивости в щел. р-рах, доступности в приготовлении, токсичности и неприятного запаха. Н. Кологривова

13369. Измерение pH в косметике. Небе (Die pH-Messung in der Kosmetik. Nebe), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 23, 680 (нем.)
Отмечается необходимость измерения pH кремов и эмульсий как для поддержания pH 4—6, близкого к pH кислотного покрова кожи, так и для получения более стойких эмульсий. А. Войцеховская

13370. Предохранение косметических эмульсий от действия бактерий.— (Preservatives for cosmetic emulsions.—), Amer. Perfumer and Arom., 1956, 67, № 6, 33—34, 48 (англ.)

13371 П. Дерматологические составы (Dermatological compositions) [Midland Silicones, Ltd, formely Dow Corning Ltd]. Англ. пат. 737134, 21.09.55
Состав содержит 5—15 вес. % полисилоксана, имеющего 2—3 углеводородных радикала (метил, этил, пропил, октадецил, лаурил или фенил) у каждого атома Si, 5—15% нетоксичного эмульгатора и 70—90% воды. В качестве эмульгатора предпочтительны гликоль или эфиры глицерина и высших жирных к-т, напр. моностеарат глицерина в сочетании с полидиметилсилоксаном. Состав содержит также соответствующие медикаменты и (или) пигменты. А. Жданов

13372 П. Средства ухода за зубами (Dentifrices) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G. «In Auflösung»)]. Франц. пат. 1030214, 10.06.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 21, 4890 (франц.)]
Средства для чистки зубов — зубная паста, крем, вода для полоскания рта и т. д., содержат высокомолекулярный полигликолевый эфир (I), имеющий в молекуле один алифатич. остаток с 6—12 атомами С и оказывающий анестетич. действие. I получают из 1 моля нонилового спирта и 6 молей окиси этилена (II); 1 моля гексагликолевого эфира, 1 моля децилмеркаптана и 7 молей II; 1 моля гептагликолевого эфира, 1 моля лауриновой к-ты и 9 молей II или 1 моля нонилгликолевого эфира. Н. Фрумкина

13373 П. Средства ухода за полостью рта и зубами (Mund-und Zahnpflegemittel) [Blendax-Werke G. m. b. H.]. Австр. пат. 177525, 10.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 5, 1103 (нем.)]
Особенно сильного подавления роста кислотообразующих бактерий полости рта (в основном молочнокислых стрептококков и дрожжевых клеток, образующих пировиноградную к-ту и молочную к-ту) достигают применением зубных паст, зубных порошков или вод для полоскания рта, содержащих 1—3% Li_2CO_3, который при pH 7,0 действует бактериостатически на молочнокислые бактерии даже в разведении 1 : 1500. Л. Михельсон

13374 П. Вещества, фиксирующие завивку (Matériel pour arrêter l'action des agents ondulants) [Salea Soc. An.]. Швейц. пат. 295538, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 47, 10834 (нем.)]
Закрепитель для перманента состоит из в-ва, выделяющего кислород, напр. 8 *г* $NaClO_2$ и смеси в-в, кото-

рая вызывает отщепление кислорода (соли Fe, Ni, CO или Mn). Напр., смесь состоит (в *г*): из 0,1 $MnSO_4$, 7,4 NaH_2PO_4 и 0,5 Na-метилсульфоната. Эту смесь упаковывают и хранят отдельно от в-ва, выделяющего кислород. Н. Фрумкина

См. также: Терпены: образование тетралкилазулена 11824; хамазулена 11825. Эфирное масло дикой мари 11828. Алкилирование анизола β-амиленом 11684. Связь между изомерией и запахом 11830

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

13375. Высокомолекулярная химия. Химия каучука. Кирияма, Имото (ゴム化學.桐山茂, 井本稔), 化學, Кагаку, Chemistry Japan, 1956, **11**, № 4, 18—20 (япон.)

Обзор за 1955 г. Д. С.

13376. Опытное приготовление заменителя каучука из сока *Ficus locora*. Юй Жуй-минь (黄葛樂試製代橡膠的研究. 俞瑞民), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 1, 41—43 (кит.)

Сок из дерева *Ficus locora* представляет собой белую вязкую жидкость. При нагревании его вязкость сильно падает, но при последующем охлаждении вновь увеличивается. Сухое в-во (I) нерастворимо в воде и спирте. Частично растворяется в бзл. и полностью растворяется в сероуглероде и хлф., устойчиво к действию HCl и неустойчиво к действию H_2SO_4 и HNO_3. Уд. в. 1,0113, примерный состав: вода 53,54%, водорастворимые в-ва 18,01%, ацетоновый экстракт 5,42%, бензольный экстракт 16,44%, белки 4,72%, другие в-ва 1,57%. При нагревании I с S получается жесткий продукт. При смешении его с фактисом из тунгового масла и последующей дополнительной вулканизации получается продукт, обладающий хорошей эластичностью и небольшим остаточным удлинением. Этот продукт может быть применен как заменитель каучука. Ван Мань-ся

13377. Диспергирование порошкообразных ингредиентов в водных дисперсиях каучука. Альтов А. И., Эпштейн В. Г., Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1956, **1**, 169—171

Для получения устойчивых дисперсий ускорителей вулканизации в латексах в последних эмульгируют р-р ускорителей. Дифенилгуанидин (I) растворяют в фенолоспиртах при 60°; при охлаждении р-ра до 30° происходит пересыщение и помутнение без выпадения I. Присутствие I в фенолоспиртах снижает их растворимость в воде и при смешении р-ра I с латексом СКС-30 получается устойчивая эмульсия. Альтакс (II) растворяется в полидиенах при 80°. 6—7%-ный р-р II сохраняет устойчивость при охлаждении до ~20°. Эмульсии р-ров II в латексе СКС-30 в присутствии Na-солей жирных к-т не расслаиваются несколько суток. Метод применим и для других ускорителей. Ю. Дубинкер

13378. Графт-полимеры, полученные из натурального каучука. Блумфилд, Мерретт, Попем, Свифт (Graft polymers derived from natural rubber. Bloomfield G. F., Merrett F. M., Popham F. J., Swift P. McL.), Rubber World, 1954, **131**, № 3, 358—360, 418 (англ.)

Описаны физ.-мех. свойства графт-полимеров (ГП), полученных полимеризацией виниловых производных на НК в р-ре и в латексе. Природа и кол-во мономера сильно влияют на свойства получающихся ГП. При графт-полимеризации передача цепи молекулами НК выражена незначительно. ГП, полученные со стиролом и метилметакрилатом (I), легко смешиваются и вулканизуются, давая вулканизаты с высоким сопротивлением разрыву, а в случае I вулканизаты имеют уменьшенные гистерезисные потери и повышенное сопротивление утомлению. И. Туторский

13379. Действие бутилнитрита на каучук. Фурукава, Нисида (ゴムに對する亜硝酸ブチルの作用.古川淳二,西田政三), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber. Ind., 1956, **29**, № 5, 377—380 (япон.; рез. англ.)

Свободные радикалы, образующиеся при распаде бутилнитрита, вызывают деструкцию каучука в р-ре; р-ция идет с участием O_2: $C_4H_9ONO\cdot \rightarrow C_4H_9O\cdot + NO\cdot$; $RH + C_4H_9O\cdot \rightarrow R\cdot + C_4H_9OH$; $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$; $R\cdot + NO\cdot \rightarrow R\ldots NO \xrightarrow{O_2} NO\cdot + ROO$. Бутилнитрит способствует деструкции, так как радикал $C_4H_9O\cdot$ отщепляет атом Н от молекулы каучука, а стабильный радикал $NO\cdot$ предотвращает р-цию структурирования путем образования неустойчивого соединения с полимерным радикалом. И. Туторский

13380. Новый завод синтетического каучука. Бауман (Neue Kautschuk-Syntheseanlage der Bunawerke Hüls GmbH. Baumann Paul), Kautschuk und Gummi, 1956, **9**, № 7, WT169—WT174 (нем.)

В 1958 г. компанией Bunawerke Hüls GmbH запланирован пуск нового з-да СК в Марле (округ Реклингхаузен) мощностью 45000 *т* в год. Предусмотрены: синтез бутадиена по Гудри одностадийным дегидрированием бутана (выход 11% на пропущенный бутан); экстракция бутадиена медно-аммиачно-ацетатным р-ром при 0° с последующим разложением комплекса при нагревании; полимеризация бутадиена со стиролом (70 : 30) при +6° непрерывным способом в 10 последовательно соединенных аппаратах с мешалками с применением солей модифицированной канифоли в качестве эмульгатора; коагуляция H_2SO_4 и NaCl, обработка крошки в дисковой мельнице и сушка на ленте при 80°. З-д будет выпускать «холодный» СК с твердостью по Дефо 800, не требующий термопластикации: а) заправленный фенил-β-нафтиламином, б) заправленный не изменяющим цвет противоокислителем, в) «масляные каучуки» с 25, 37 и 50 вес. ч. масла на 100 ч. СК, г) в виде латекса. Приведены технологич. схемы производства. А. Лебедев

13381. Применение монодисперсных латексов для изучения механизма эмульсионной полимеризации с помощью электронного микроскопа. Брадфорд, Вандерхофф, Алфрей (The use of monodisperse latexes in an electron microscope investigation of the mechanism of emulsion polymerization. Bradford E. B., Vanderhoff J. W., Alfrey T., Jr), J. Colloid. Sci., 1956, **11**, № 2, 135—149 (англ.)

Проверялась применимость монодисперсных латексов (МЛ) полистирола в качестве стандарта при электронномикроскопических измерениях (Backus R. C., Williams R. C., J. Appl., Phys., 1949, **20**, 224; 1950, **21**, 11) величины частиц в синтетич. латексах. Получены воспроизводимые данные с точностью ~1%. Облучение в электронном микроскопе вызывает увеличение размера частиц тем больше, чем больше их диаметр. Опыты эмульсионной полимеризации стирола с использованием в качестве затравки двух образцов МЛ с различной величиной частиц и последующим измерением ее на различных стадиях полимеризации показали несправедливость одного из основных постулатов теории Смита эмульсионной П — о независимости скорости ее от величины растущих глобул. Фактически скорость изменения объема частицы при полимеризации $dV/dt \sim kD^{2,5}$ (D—диаметр глобулы, k—константа, зависящая от условий полимеризации). Оптимальные кол-ва добавляемого эмульгатора составляют в данном случае 1—3% (в расчете на мономер); уменьшение этого кол-ва

ниже 1% приводит к частичной коагуляции латекса, повышение более 3% — к появлению новых мелких частиц. А. Лебедев

13382. Огнестойкость неопрена и хайпалона. Ланнинг (Flame resistance of neoprene and hypalon. Lanning H. J.), Rubber and Plast. Age, 1956, **37**, № 4, 227—229, 231—232 (англ.)

Неопрен и, в меньшей степени, новый синтетич. эластомер хайпалон (хлорсульфированный полиэтилен), отличаются от других эластомеров сравнительно высокой огнестойкостью благодаря присутствию атомов Cl в молекуле этих материалов Введение 15—30 вес. ч. окиси сурьмы и ограничение содержания горючих мягчителей позволяет повысить огнестойкость неопреновых резин, введение до 10 вес. ч. бората Zn снижает продолжительность тления таких резин после удаления источника тепла. При термич. разложении неопрена выделяются CO, CO_2 и HCl; выделения фосгена не происходит. Ю. Дубинкер

13383. Маслостойкие 2-метил-5-винилпиридиновые эластомеры. Светлик, Рейлсбак, Купер (2-methyl-5-vinylpyridine elastomers in oil-resistant service. Svetlik J. F., Railsback H. E., Cooper W. T.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 6, 1084—1089 (англ.)

При обработке сополимеров бутадиена (I) с 2-метил-5-винилпиридином (II) или с II и акрилнитрилом (III), трихлорметилбензолом (IV), *n*-ди -(трихлорметил)-бензолом (V) или хлоранилом (VI) в процессе вулканизации образуются маслостойкие резины (вследствие образования четвертичных солей). С повышением дозировок IV до 15 вес. ч. физ.-мех. свойства и маслостойкость резин из сополимера I и II (85 : 15) улучшаются. Резины с V обладают наилучшей маслостойкостью, высокими модулями и твердостью, резины с VI— высокой морозостойкостью. В качестве наполнителей могут применяться различные типы саж (MT, SRF, FEF) или каолин. 2-винил-5-этилпиридин придает худшие свойства, чем II. С возрастанием содержания II в цепи полимера физ.-мех. свойства резин с 20 вес. ч. IV улучшаются, но повышается т-ра замерзания. Резины из сополимера I и II (85 : 15) при экспозиции 7 дней при комнатной т-ре в ацетоне показывают лучшие результаты, чем из сополимера I, III и II (70 : 15 : 15 или 70 : 20 : 10). Резины с каолином обладают большей прочностью в набухшем состоянии, чем сажевые резины. Резины из сополимеров I и II набухают в H_2SO_4 больше, чем резины из сополимеров I и III, но обладают большей прочностью в набухшем состоянии. При набухании в диизооктилсебацинате при 70 и 148° наилучшие результаты показывают резины из сополимера I, II и III, полученные с IV и V. Резины с IV или V выделяют HCl при вулканизации и вызывают коррозию металлов; резины с VI не обладают этим недостатком. Теплообразование в резинах из сополимеров I, II и III при испытании на флексометре Гудрича не превышает теплообразования в контрольных резинах из сополимеров I и III. Ходимость резин из сополимера I и II (85 : 15) с 20 вес. ч. IV при испытании на многократный изгиб на машине Де-Маттиа равна 116000 циклов, по сравнению с 9000 для резин из GR-S. И. Туторский

13384. Действие частично фторированных сложных диэфиров на эластомеры. Каннингем, Тейлор, Локхарт (Effects of partially fluorinated diesters on elastomers. Cunningham F. X., Taylor R. C., Lockhart L. B., Jr), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, Part 1, 465 — 466 (англ.)

Исследовано объемное набухание вулканизатов НК, GRS-1000, хайкара OR-25, паракрила AJ, неопрена GNA и WRT, бутилкаучука, силиконового каучука SE-76, тиокола ST и филпрена VP в х. ч. ди-*н*-амилглутарате (I) и в диэфире глутаровой к-ты и $H(CF_2)_4CH_2OH$ (II) при 20° и 70° в течение 14 суток; набухание в II исследовалось также при 150°. Выдержка в I приводит к значительному набуханию образцов, кроме вулканизатов бутилкаучука и тиокола ST. II вызывает уменьшение объема образцов вследствие экстрагирования пластификаторов, приблизительно пропорциональное первоначальному содержанию их в резине. После 10 суток при 150° все образцы стали хрупкими, за исключением силиконового, что объясняется, повидимому, влиянием высокой т-ры и воздуха, а не самой жидкости. Полученные результаты позволяют считать, что применение частично фторированных сложных диэфиров в качестве гидравлич. и смазочных материалов позволит эксплуатировать резиновые детали, соприкасающиеся с ними, при более высоких т-рах, чем в настоящее время. Ю. Дубинкер

13385. Влияние сажи на окисление, гистерезис и истирание резины. Амеронген (Influence of carbon black on oxidation, hysteresis and wear of rubber. Amerongen G. J. van), Trans. and Proc. Instn. Rubber Ind., 1955, **31**, № 2, T70-T80 (англ.)

Изучалось действие термич. (MT и FT), печной (FEF, HAF, ISAF и SAF) и канальной (EPC, MPC, HPC) саж (C) на скорость окисления, гистерезисные потери и сопротивление истиранию вулканизатов из НК, содержащих 50 вес. ч. С. С увеличением уд. поверхности С (уменьшением размера частиц) скорость окисления при 80° смесей и вулканизатов и растворимость O_2 при 25 и 50° в вулканизате увеличиваются. Между растворимостью O_2 при 50° и скоростью окисления наблюдается зависимость, близкая к линейной. В зависимости от кол-ва поглощенного O_2 сопротивление разрыву (СР), относительное удлинение и твердость по Шору вулканизатов с печной С HAF уменьшаются. Повышение т-ры окисления от 80 до 120° при одинаковом кол-ве присоединенного O_2 приводит к более резкому падению СР. Смеси с канальной С окисляются быстрее смесей с печной С, причем в последнем случае наблюдается более медленное падение СР. С увеличением уд. поверхности С гистерезисные потери, жесткость вулканизатов и теплообразование при многократном сжатии на флексометре Гудрича увеличиваются. При замене печной С HAF сажами ISAF или SAF, уд. поверхность которых в 1,7 раз выше, сопротивление износу протектора покрышек 6,70 × 15 увеличивается на 36—42%. Повышение дозировок С HAF от 40 до 60 вес. ч. или С SAF от 40 до 50 вес. ч. не приводит к повышению сопротивления износу. Канальная С придает смесям более низкое сопротивление износу, чем С HAF, хотя уд. поверхность последней меньше. И. Туторский

13386. Исследование диффузии серы в кабельных резинах методом радиоактивных изотопов. Блох Г. А., Кормильцева З. П., Ольшанская Л. А., Колобенин В. Н., Вестн. электропром-сти, 1956, № 6, 66—69

При помощи S^{35} изучалась диффузия свободной и полисульфидной S из шланговой резины в изоляционную в процессе вулканизации. Коэфф. диффузии рассчитывались по методу Бреслера (РЖХим, 1955, 22485). Прослойки из непрорезиненного или прорезиненного миткаля (0,31 *мм*), полиэтилена (0,28 *мм*), поливинилхлорида (0,24 *мм*) или полистирола не устраняют, а прослойки из бумаги телефонной (0,05 *мм*), кабельной (0,12 *мм*) или металлизированной полностью устраняют диффузию S. Из изоляционной резины S диффундирует в медь токоведущих жил и вступает с ней в р-цию. И. Туторский

13387. О влиянии неорганических активаторов на степень вулканизации резиновых смесей. Перемский (O vlivu anorganických aktivátorů na stupeň

vulkanisace gumárenských směsi. Peremský R.), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 3, 110—114 (чеш.; рез. русс., англ.)

Изучалось действие ZnO, MgO, CaO и PbO на физ.-мех. свойства вулканизатов и на кол-во присоединенной S при вулканизации ненаполненных смесей из НК и сажевых смесей из НК и Буна-S3, содержащих ускорители каптакс и дифенилгуанидин (денакс) (ДФГ). Свободная S определялась путем окисления ацетонового экстракта Br_2 с последующим осаждением в виде $BaSO_4$. По убыванию влияния на кол-во присоединенной S через 20 мин. вулканизации в прессе с каптаксом активаторы располагаются в ряд: ZnO — MgO — CaO — PbO. В начальной стадии вулканизации (8 мин.) кол-во присоединенной S с ZnO меньше, чем с CaO и MgO. Наилучшим активатором в вулканизатах с ДФГ является CaO, затем MgO, PbO и ZnO. При вулканизации в котле наилучшим активатором каптакса, особенно в начальной стадии вулканизации, является ZnO. В конце вулканизации MgO по эффективности действия приближается к ZnO. При вулканизации в котле с ДФГ активаторы располагаются в ряд (по убыванию): MgO — CaO — PbO — ZnO. Хорошие результаты дает применение комбинации Zn и CaO. Для комбинации каптакса с ДФГ наилучшим активатором является смесь ZnO и MgO. И. Туторский

13388. **К изучению вулканизации высокоэластических полимеров. Сообщение 7. Вулканизация натурального каучука тиурамдисульфидом. IV. Шеле, Штанге** (Zer Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 7. Mitt. Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide (IV). Scheele Walter, Stange, Peter), Kautschuk und Gummi, 1956, **9**, № 5, WT 110—WT 113 (нем.)

Кинетика разложения тетраэтилтиурамдисульфида (I) и образования дитиокарбамата Zn (II) при вулканизации НК I в присутствии ZnO при 120° подчиняется ур-нию первого порядка. Предельное кол-во образующегося II (66 мол. %) не зависит от конц-ии ZnO в пределах 2,5—40 *г* на 100 *г* смеси. Константы скорости образования II и разложения I с повышением конц-ии ZnO увеличиваются, но отношение их сохраняется постоянным, что указывает на взаимосвязь р-ций разложения I и образования II. По-видимому, молекулы I адсорбируются на поверхности кристаллов ZnO, после чего I реагирует с углеводородом каучука. Активность ZnO должна повышаться с увеличением степени дисперсности. В присутствии CaO, Ni_2O_3, Fe_2O_3, Al_2O_3 или MgO получаются вулканизаты низкого качества, в то время как присутствие Sb_2O_3, Bi_2O_3 или TeO_2 приводит к получению хороших вулканизатов. Сообщение 6 см. РЖХим, 1956, 48624. И. Туторский

13389. **К вопросу о предельном количестве дитиокарбамата, образующегося при вулканизации натурального каучука тиурамдисульфидом. Шеле, Лоренц** (Zur Frage des Grenzwertes der Dithiocarbaminat-Bildung bei der Vulcanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide. Scheele Walter, Lorenz Otto), Kautschuk und Gummi, 1956, **9**, № 2, WT27-WT30 (нем.)

Представлены дополнительные данные по вопросу об образовании предельного кол-ва дитиокарбамата (I) (66 мол. %) при вулканизации НК тиурамом (РЖХим, 1956, 27074), что подвергалось сомнению Зейпом в его диссертации (Zijp H. W. Topassing van de papierchromatographie bij de identificatie van in de rubberindustrie gebruiklijke versnellers en antioxydantien. Delft, 1955). Кондуктометрич. и потенциометрич. методы определения I дают совпадающие результаты, что свидетельствует о надежности методики определения I в экстракте. При экстракции вулканизатов кипящим ацетоном получают завышенные результаты для содержания I при малых временах вулканизации вследствие продолжающейся вулканизации, однако это не влияет на предельное кол-во образующегося I. При экстракции уксусно-этиловым эфиром в темноте это явление устраняется и получают верные результаты. Кол-во образующегося I не зависит от конц-ии тиурама и ZnO. Утверждение, что значительное кол-во I образуется при вальцевании, неверно, это не может повлиять на предельное кол-во образующегося I. И. Туторский

13390. **К вопросу о предельном количестве дитиокарбамата, образующегося при вулканизации натурального каучука тиурамдисульфидом. Ответ Шеле и Лоренцу. Зейп. Ответ на замечания. Шеле, Лоренц** (Zur Frage des Grenzwertes der Dithiocarbaminat-Bildung bei der Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide. Antwort an W. Scheele und O. Lorenz. Zijp J. W. H.— Erwiderung auf Bemerkungen, Schele Walter, Lorenz Otto), Kautschuk und Gummi, 1956, **9**, № 5, WT 114—WT 117 (нем.)

При изготовлении тиурамовых вулканизатов из НК возможно частичное разложение тиурама (I) при смешении, вулканизации, старении, а также при экстракции. Поэтому в ацетоновом экстракте резин обнаруживается дитиокарбамат Zn (II), однако из этого не следует делать вывода, который приписывает автору Шеле (см. пред. реф.), что II образуется уже в процессе пластикации. Утверждение Шеле, что при вулканизации образуется предельное кол-во II (66 мол. %), неверно, так как превращение тиурамдисульфидов в II при экстракции зависит от кол-ва II, образовавшегося при вулканизации, а также от характера алкильной группы. На основании характера зависимости логарифма конц-ии II от $1/t$, где t — время р-ции, нельзя судить о кол-ве образующегося II, так как указанная зависимость справедлива в крайне узком участке в области больших времен р-ций. Низкий выход II при вулканизации можно объяснить также частичным разложением II в процессе вулканизации (J. Mann., Trans. IRI, 1951, **27**, 232). В своем ответе Шеле и Лоренц утверждают, что при вулканизации как НК, так и Буна-S I образуется 66 мол. % II. Разложение I и образование II при вулканизации являются р-циями первого порядка при невысокой т-ре, так как контролирующей стадией процесса является диффузия. При высокой т-ре наблюдается отклонение от ур-ния первого порядка. Разложение I и образование II при р-ции гераниола с тетраэтилтиурамдисульфидом являются р-циями первого порядка при всех изученных т-рах, причем в этом случае также образуется 66 мол. %. II. Кол-во образующегося II не зависит от дозировок ZnO (РЖХим, 1957, 13388). При длительном кипячении р-ра наблюдается разложение I, а кол-во образовавшегося II остается постоянным. Отсутствие максимума на кривой образования II в процессе вулканизации указывает на достаточную устойчивость II. И. Туторский

13391. **Термодинамика эластичности каучука в свете работ Бартенева. Хайм** (Termodinámica elasticităţii, cauciucului în lumina lucrărilor lui G. M. Bartenev. Haim E.) Ind uscara **3**, № 8, 321—330 (рум.; рез. русс., англ.)

Обзор. Библ. 18 назв. Д. С.

13392. **О применении каучука и каучукоподобных материалов в горной промышленности. Ханнафорд** (Some aspects of rubber and rubber-like materials in mining. Hannaford S. V.), Proc. Australas. Inst. Mining and Metallurgy, 1954, № 172, 81—112(англ.)

Обзор. Рассматривается произ-во и применение рукавов, антикоррозионных покрытий и транспортерных лент в горной пром-сти. Библ. 13 назв. И. Туторский

13393. **Резиновые смеси для починки и сростки кабелей с резиновой изоляцией. Кашин В. А., Янтовская Э. Б.,** Вестн. электропром-сти, 1956, № 4, 65—69

Исследована кинетика вулканизации и воздушно-тепловое старение починочных смесей для изоляции кабелей различных типов. Установлены оптимальные режимы вулканизации. В нормальных условиях резина ШН-40 может храниться 6 месяцев, ПИ-35 до 8 месяцев, ПШ-35 до 11 месяцев, ОВР-40 18—24 месяца.

Ю. Дубинкер

13394. **Регенерация вулканизированных отходов резины на основе кремнийорганического каучука (СКТ). Лахман Л. С.,** Сб. рац. предлож. М-во электротехн. пром-сти СССР, 1956, № 3, (61), 8

Регенерация изоляционной резины из СКТ производится на 40-дюймовых вальцах с механич. ножом при 50—60°; для ускорения процесса прибавляют небольшое кол-во каптакса. Продолжительность 33—43 мин. Регенерат хорошо смешивается с каучуком СКТ и ингредиентами и может вулканизоваться. Обычная дозировка 15—20 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Технологич., физ.-мех. и диэлектрич. свойства, а также теплостойкость при 250° вулканизатов не отличаются от соответствующих показателей резины из СКТ без регенерата.

Ю. Дубинкер

13395 Д. **Исследование некоторых смешанных свойств натурального каучука и некоторых синтетических эластомеров. I. Электрические свойства. II. Соотношение между вязкостью и молекулярным весом и распределение молекулярных весов. III. Релаксация напряжения в чистом азоте. Картер** (A study of some miscellaneous properties of natural rubber and several synthetic elastomers: I. Electrical properties. II. Viscosity-molecular weight relations and molecular weight distributions. III. Stress relation in pure nitrogen. Carter Walter Crumbley. Doct. diss., Princeton Univ.), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 4, 506—507 (англ.)

13396 Д. **Исследование новых методов нагрева в технологии резинового производства (электронагрев ТВЧ). Малкина Х. Э.** Автореф. дисс. докт. техн. н., Моск. ин-т хим. машиностр., М., 1956

13397 П. **Синтетические латексы** (Synthetic rubber latices) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 734392, 27.07.55

Смешивают каучуковый синтетич. латекс, полученный эмульсионной полимеризацией, 70—80 ч. бутадиена и 30—20 ч. стирола при 4—13°, с поливинилхлоридным латексом со средним диам. частиц (рассчитан по величине их поверхности) 100—1000 А. Соотношение латексов таково, что на 100 ч. сухого в-ва в каучуковом латексе приходится 5—35 ч. поливинилхлорида. Смесь может содержать обычные наполнители и вулканизующие агенты. Смесь можно вулканизовать после отложения сухого в-ва на форме. См. также англ. пат. 627265 и пат. США 2579908.

М. Лурье

13398 П. **Эластомерные латексы и способ их изготовления. Маллоне** (Latex d'élastomères et leur procédé de préparation. Mallonee James E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1108785, 17.01.56 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 5, 485—486 (франц.)]

Для изготовления устойчивых латексов продуктов р-ции органич. диизоцианатов с длинной цепью приводят во взаимодействие органич. соединение с ⩾ 2 активными атомами Н и с мол. в. ⩾750, напр., простой эфир политетраметиленгликоля, с избытком диизоцианата, напр. 2,4-диизоцианата толилена; затем удлиняют цепь начального продукта присоединения, эмульгируя в воде в присутствии первичного диамина, напр., *м*-толилендиамина. Полученный таким образом латекс пригоден для произ-ва маканых резиновых изделий.

М. Лурье

13399 П. **Изделия из пенистой резины и способ их получения. Сандмейер** (Method of manufacturing articles from foam rubber, and articles manufactured by this method. Sandmeier F.), Англ. пат. 726965, 23. 03. 55

Форму макают в термосенсибилизированную латексную пену, при этом на ней остается слой пены. Его немедленно нагревают до т-ры не ниже т-ры желатинирования пены в условиях, предотвращающих высыхание пены. Происходит желатинирование без образования капли. Операции повторяют до получения требуемой толщины пенистого слоя, затем вулканизуют и снимают с формы. Нагревание ведут горячим воздухом, другим газом или паром или их смесью и (или) током ВЧ; нагревающая среда может содержать пары муравьиной или уксусной к-т. Высыхание слоя пены устраняют, применяя атмосферу насыщ. пара и (или) нагревая не дольше, чем нужно для желатинирования, т. е. 10—30 сек. Формы могут быть горячими или холодными. Метод пригоден для произ-ва обуви, чулок, перчаток и для их обкладки.

М. Лурье

13400 П. **Твердая пенистая резина. Талалай, Коффи, Талалай** (Stiffening foam rubber. Talalay A., Coffey W. D., Talalay J. A.). Австрал. пат. 166927, 23.02.56

Ячеистые изделия получают из жидких дисперсий эластомера при их затвердевании в виде трехмерной сетки в форме ячеистой структуры; затем на внутренних стенках ячеек откладывают колл. кремнезем с добавлением или без добавления латекса.

М. Монастырская

13401 П. **Вспененная резиновая губка. Остерхоф, Роджерс** (Frothed rubber sponge. Osterhof Harold J., Rogers Thomas H.) [Wingfoot Corp.]. Канад. пат. 510833, 8.03.55

Натуральный или синтетич. латексы — полихлоропреновый, бутадиенстирольный или бутадиенакрилнитрильный вспенивают до 25—75% окончательного объема, добавляют 1—10 ч. (на 100 ч. каучука в латексе) линтера со средним размером волокна ∼0,46 *мм* и временем смачивания волокна ⩾30 мин. Последнее проверяют, нанося 1 *г* линтера на поверхность 10%-ного р-ра NaOH и замечая время, необходимое для полного смачивания. Затем заканчивают вспенивание, желатинируют и вулканизуют.

М. Монастырская

13402 П. **Получение резиновых изделий из латекса, содержащего фторотитанат и фторид. Мак-Фадден, Беннетт, Бойд** (Manufacture of rubber goods from a latex containing a fluotitanate and a fluoride. McFadden George H., Bennett Bailey, Boyd Robert E.). Пат. США 2731427, 17.01.56

При получении изделий из натурального или синтетич. латекса с применением в качестве коагулирующего агента (I) замедленного действия фторотитаната Na или K в латексе повышают конц-ию аниона F, предварительно вводя в I 7,5—9,5 *г* (на 1 моль I) NaF, KF или NH_4F. При этом предотвращается местная коагуляция, повышается pH и увеличивается время желатинирования.

М. Лурье.

13403 П. ***Желатинирование дисперсий каучука*** (Gelling rubber dispersions) [Dunlop Rubber Co. Ltd]. Австрал. пат. 166603, 2.02.56

Вулканизующуюся водн. дисперсию каучука смешивают с органич. тиосоединением и окислителем и формуют. Желатинирование происходит под действием тиосоединения и окислителя. Гель вулканизуют.

М. Лурье

13404 П. **Новый способ получения каучуковых покрытий. Фишмейстер, Коецкий** (Nou-

veau procédé pour l'obtention d'objets recouverts de caoutchouc. Fischmeister O., Kojecky O.). Франц. пат. 1064480, 13.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7096 (нем.)]

Подложку из пробки или из ячеистой резины погружают в латекс, высушивают приставший слой и затем макают в коагуляционную ванну. Последующие слои наносят попеременно с погружением в коагуляционную ванну. М. Монастырская

13405 П. **Способ приготовления каучукового порошка из латекса. Далфсен** (Verfahren zur Herstellung eines Kautschukpulvers aus Kautschukmilch. Dalfsen Jan Willem van) [Indonesisch Instituut voor Rubberonderzoek]. Пат. ФРГ 937494, 5.01.56.

Для получения стойкого порошкообразного каучука, поддающегося дальнейшему измельчению, с весьма малым содержанием (⩽5%) некаучуковых в-в к латексу прибавляют вулканизующие агенты (S, Se, ZnO), один или несколько стабилизаторов, наполнители и другие требующиеся ингредиенты. Смесь оставляют стоять длительное время; для ускорения процесса ее подогревают. Процесс заканчивают, когда получающийся коагулюм или пленка полностью или почти полностью теряют прочность. Для получения эбонитового порошка к латексу прибавляют кроме ZnO 20—40% S (считая на каучук). Полученный порошок дополнительно нагревают перед дальнейшим измельчением. Каучуковый порошок пригоден для смешения с асфальтом, изготовления производных каучука, для пресс-порошков и формовых изделий. Пример: К 100 ч. свежего натурального латекса (конц-ия 35,9%), заправленного аммиаком (1,3 *г/л*), прибавляют 1 ч. ZnO, 2 ч. S и 1 ч. диэтилдитиокарбамата Na. М. Лурье

13406 П. **Вулканизующиеся термопластические смеси** (Compositions thermoplastiques vulcanisables.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1105241, 29.11.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 5, 486 (франц.)]

Эмульсионной сополимеризацией стирола с бутадиеном приготовляют смолоподобный продукт и эмульсионной сополимеризацией бутадиена со стиролом — каучукоподобный продукт. Оба латекса хорошо смешивают и коагулируют. Коагулюм вводят в вулканизующуюся смесь из НК или СК и вулканизуют. Продукт применяют для изготовления подошв. М. Лурье

13407 П. **Способ получения производных каучуков. Гарнье** (Procédé de préparation de substances diverses et producits obtenus par ce procédé. Garnier A. A. M.). Франц. пат. 1063418, 3.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7103 (нем.)]

Латекс выдерживают в темноте, в присутствии O_2 или O_3, при 38—40°, фильтруют, растворяют в бзл. при 38—40°, смешивают с порошкообразными отходами целлюлозы, смешанными с кристаллич. фенолом при добавлении порошка Fe («дыхательный фермент»), 40% бзл. и небольшого кол-ва каучука. Смесь прессуют в вакууме при 4—6 *кГ/см²* и 15—24 часа, при 38—40°, пропускают над поверхностью ток O_2 или O_3. Затем 15—50 час. обрабатывают при 40—60° гексаметилентетрамином и NH_3, удаляют бзл. и получают эластичную каучукоподобную массу, смешивающуюся с каучуком и поляризующую свет. Способ применим для смешения и обработки совмещающихся в-в. М. Монастырская

13408 П. **Способ получения дисперсий каучука или продуктов его циклизации или окисления. Гордон** (Verfahren zum Herstellen einer Dispersion von Kautschuk, bzw. seinen Cyclisierungs-oder Oxydationsprodukten. Gordon Manfred) [Dunlop Rubber Co. Ltd]. Пат. ФРГ 938755, 9.02.56

К натуральному или синтетич. латексу с 2—5 вес.ч. (на 100 вес. ч. каучука) неионного стабилизатора, напр. полиэтиленгликолевого эфира олеилового спирта, прибавляют водн. р-р H_2SO_4 с ⩾ 80% H_2SO_4 до pH <5. Затем прибавляют конц. H_2SO_4 или олеум до содержания H_2SO_4 60—90%. Для циклизации каучука к полученной дисперсии прибавляют фенол, доводят содержание H_2SO_4 до 70—75% и нагревают до 80—120°. Для окисления каучука в приготовленной, как выше указано, дисперсии растворяют пер-соединение, напр., надсерную к-ту, H_2O_2 или персульфат и оставляют стоять при ~ 20°. Пример: 95 ч. 60%-ного натурального латекса стабилизируют 2,4 ч. продукта конденсации олеилового спирта с 20 молями окиси этилена; при охлаждении быстро прибавляют 27 ч. 75%-ной H_2SO_4 и затем повышают ее конц-ию до 79%, прибавляя 155 ч. 98%-ной H_2SO_4, нагревают 3 часа при 85°, вливают в 4000 *г* горячей H_2O, фильтруют, промывают и сушат. М. Лурье

13409 П. **Способ изготовления растворимого хлоркаучука. Нейвелд** (Verfahren zur Herstellung von löslichem Chlorkautschuk. Nijveld Hendrik Albert Wildrik) [Rubber-Stichting]. Пат. ФРГ 937551, 12.01.56

Для получения хлоркаучука (I), растворимого в ароматич. и хлорированных углеводородах, сложных эфирах и кетонах, хлорирование осуществляют в 2 стадии. Стабилизованный латекс хлорируют при ~50° по крайней мере 2 н. к-той до содержания в образовавшемся I ⩾50% Cl. Продукт осаждают, вновь диспергируют, разбавляют водой до содержания сухого в-ва ⩽30%, если нужно, прибавляют к-ту (0,8 н.) или щелочь (0—6 н.) и хлорируют далее (5—20 *л* Cl_2 в 1—2 часа) при т-ре ниже 90° до получения водн. дисперсии растворимого I. Пример: Через 200 *г* 60%-ного латекса, стабилизованного 2% производного жирного спирта и подкисленного 140 *мл* соляной к-ты (уд. в. 1,19), пропускают 7,5 час. при 20° 20 *л/час* Cl_2. Полученный I содержит 55,4% Cl и нерастворим в обычных р-рителях. Из него приготовляют дисперсию конц-ией 7% и кислотностью среды 0,3 н. 150 *г* этой дисперсии хлорируют 3 часа при 40° (5 *л/час*). Получают растворимый I с 56,2% Cl и вязкостью при 25° 20%-ного р-ра в толуоле 29 *спуаз*. М. Лурье

13410 П. **Способ получения гипогалоидированного каучука** (Method of preparing a hypohalogenated rubber derivative) [Goodrich Co. B. F.]. Англ. пат. 732932, 29.06.55

Гипогалоидированные производные каучука можно получать, диспергируя СК (полимер бутадиена, изопрена, хлоропрена, 2,3-ди-метилбутадиена или их сополимеров с акрилнитрилом, стиролом, метилакрилатом, метилметакрилатом, метакрилнитрилом или изобутиленом) в органич. р-рителе и действия на дисперсию 0,45—1,0 молями гипогалоидной к-ты (на 100 *г* каучука) в водн. р-ре с pH 4—9 и 1,3—5,4·10⁻² молями металлич. соли гипогалоидной к-ты на 100 *г* каучука в водн. р-ре с pH 9—14. Каучук можно растворить в ксилоле, толуоле, гексане, гептане, бзл., CCl_4, хлф., дихлорэтане, моно-, ди- или трихлорэтилене или дипентене, если нужно с небольшим кол-вом бензина или бутилацетата. Предпочтительно пользуются хлорноватистой к-той, но можно употреблять также бромноватистую. В качестве соли можно применять Na, K или Ca-соли гипогалоидной к-ты. Гипохлорированный продукт можно употреблять в смеси с хлорированным НК, ксилолом и CCl_4 для крепления НК или GR-S к стали. М. Лурье

13411 П. **Смеси из каучукоподобных сополимеров** (Compositions of rubbery interpolymers) [Goodrich Co. B. F.]. Англ. пат. 734737, 3.08.55

Бромированные сополимеры изоолефинов и полиолефинов стабилизуют 1—100% силиката металла II группы периодич. системы. Стабилизатор можно вводить в бромированный сополимер во время его изготовления, на вальцах в твердом состоянии или же смешивать дисперсию, напр. водн. силиката, с дисперсией или р-ром сополимера в толуоле, бутане, гексане, гептане, метил-или этилхлориде, трихлорэтане, CCl_4 или хлорбензоле. Стабилизованные бромированные сополимеры совмещаются с НК или с СК, напр. бутадиенстирольным, бутадиеннитрильным, полихлоропреном, бутилкаучуком или полисульфидным каучуком; улучшаются физ. свойства невулканизованных и вулканизованных сополимеров. Получаемые продукты пригодны для крепления каучукоподобных резиновых материалов друг к другу и к металлу, их применяют в произ-ве камер и покрышек. М. Лурье

13412 П. Пленки из гидрохлорида каучука (Rubber hydrochloride film)[Wingfoot Corp.]. Англ. пат.727306, 30.03.55

Пленку из гидрохлорида каучука, содержащую твердого диалкилового простого эфира больше, чем может раствориться в нерастянутой пленке, растягивают до тех пор, пока эфир не растворится полностью. Можно применять эфиры: дидодециловый, дитетрадециловый, диоктадециловый и имеющие $\geqslant$20 атомов С в каждой алкильной группе с нормальной или разветвленной цепью. Эфира прибавляют предпочтительно 1,0—1,5%, после чего пленку медленно растягивают до 4-кратного увеличения поверхности. В качестве пластификатора применяют дибутилфталат, дигидрометилабиетат, тритолил-, этилдифенил-, дибутилфенил-, 2-этилгексил,-дифенил-, триметоксиметил-, триметоксиэтил-, трипропоксибутилфосфат, диизобутил-, октил-, децил-, диоктадецил-, диизооктил-, ди-(2-этилгексил)-адипат, дибутил- или дипропилсебацинат. Кроме того, р-римость эфира можно повысить прибавлением гидрированного трифенила, хлорированного парафина или кумарониндeновой смолы. См. также англ. пат. 726500 (РЖХим, 1956, 37540). М. Лурье

13413 П. Стабилизатор гидрохлорида каучука. М а к-В е й (Agent stabilisant du chlorhydrate de caoutchouc. M c V e y W a r r e n C.) [Goodyear Tire & Rubber Co.]. Франц. пат. 1107444, 30.12.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 5, 486 (франц.)]

Стабилизатором служит кристаллизующийся продукт конденсации гваякола, морфолина и формальдегида. М. Лурье

13414 П. Способ улучшения окрашиваемости продуктов реакции каучукоподобных полимеров и получаемые окрашенные материалы. Р у м ш е й д т (Process for improving the dyeability of rubbery polymer reaction products, and the resulting dyed materials. R u m s c h e i d t G o t t f r i e d E.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 519791, 20.12.55

Для окрашивания продуктов р-ции НК или диеновых СК с SO_2 их приводят в соприкосновение в набухшем виде с р-ром красителя и стабилизатора органич. амина или амида (мочевины, тиомочевины, гексаметилентетрамина, меламина или их смесей) в жидкости, не вызывающей заметного набухания каучука. Р-р полимера можно впускать в коагуляционную ванну, содержащую достаточно SO_2, при этом продукт р-ции с SO_2 осаждается в виде непрерывного набухшего волокна, извлекаемого из ванны и пропитываемого в набухшем состоянии р-ром красителя и стабилизатора. М. Лурье

13415 П. Процесс обработки коагулюма эмульсионных полимеров (Procédé de traitement de coagulats de polyméres obtenus en émulsions.) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1103357, 2. 11. 55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 5, 486 (франц.)]

Для удаления воды и эмульгаторов влажный коагулюм обрабатывают в прессе с бесконечным винтом (типа, применяемого для выжимания масла) и затем пластицируют. М. Лурье

13416 П. Вулканизующиеся хлорбутадиеновые полимеры (Vulcanizing chlorobutadiene polymers) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 200903, 15.03.56

Для вулканизации полимеров 2-хлор-1,3-бутадиена применяют ускорители, относящиеся к классу тиоамидов с общей ф-лой R'C(S)N (R''R'''), дитиооксамидов с общей ф-лой [—C(S)N(R''R''')]$_2$ или дитиосукцинамидов с общей ф-лой [—CH_2—C(S)N(R'' R''')]$_2$, содержащие, по крайней мере, одну тиоамидную группу, где R'HC_2H_5O, фенил или фурил, R'' и R''' H, алкил (C_1—C_8), фенил или циклогексил. Группировка — NR'' R''', может быть также морфолилом, пирролидилом или пиперидилом. И. Туторский

13417 П. Обработка каучука (Rubber treatment) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 730267, 18.05.55

Бутилкаучук с $\geqslant$25 ч. усиливающей сажи (на 100 ч. каучука) нагревают при одновременной пластикации или без нее при т-ре $\geqslant$149°, вводят вулканизующие и другие ингредиенты и вулканизуют. В смесь можно вводить также промоторы р-ции, напр. *трет*-бутилпероксибензоат, 2,2-*бис*-(*трет*-бутилперокси)-бутан, ацетат или 2-этилгексаноат 2-валентной Hg. М. Лурье

13418 П. Регулирование индукционного периода вулканизации синтетических полимеров (Procédé de réglage du mûrissage des polymères synthétiques.) [Standard Oil Development Cny]. Франц. пат. 1102244, 18.10.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 4, 394 (франц.)]

Для сокращения индукционного периода вулканизации бутилкаучука к водн. дисперсии полимера (полученного полимеризацией при—50° с катализатором Фриделя — Крафтса) прибавляют стеарат Zn, поддерживая pH системы 4,5—6,5. М. Лурье

13419 П. Водные дисперсии бутилкаучука и способ их приготовления. Ф л и к к и н г е р (Aqueous dispersions of butyl rubber and method of producing same. F l i c k i n g e r J o h n A.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 510691, 8.03.55

Дисперсии приготовляют в закрытом смесителе путем прибавления воды к смеси 100 ч. бутилкаучука с 25—100 ч. неколл. неорганич. наполнителя (в частности, каолина или мела) и 3—15 вес. % (от веса каучука) аммонийного мыла жирной к-ты с 10—20 атомами С в молекуле. Воду прибавляют до обращения фаз. Ю. Дубинкер

13420 П. Органосилоксановые эластомеры (Organosiloxane elastomers) [Midland Silicones, Ltd; form. Dow Corning, Ltd]. Англ. пат. 731166, 1.06.55

Вулканизующаяся смесь состоит из растворимого в бзл. полидиорганосилоксана (I) с вязкостью при 25° $\geqslant$2000 *сст*, вулканизующего агента и 30—100 вес.% (от веса I) нерастворимого в воде полициклич. бензоидного органич. соединения с т. пл. >250° и размером частиц <150 *мμ*, стойкого к окислению $\geqslant$ 24 час. при 250°. I содержит предпочтительно метильные и фенильные группы (последних может и не быть). Вулканизационными агентами являются *трет*-бутилпербензоат, перекись бензоила или *п*-дихлорбензоила или *трет*-бутилперацетат; бензоидными наполнителями: перилов, коронен, 2,3,8,9-дибензкоронен; тиоиндигоидные красители, фталоцианин и их Cu-, Mg- и хлорированные Cu-производные. Смесь, приготовленную обычным способом, нагревают в прессе 10 мин., напр., при 150°, затем вулканизуют при 250°. М. Лурье

13421 П. Ожижение силиконового каучука и получаемые при этом продукты (Liquefaction of silicone

rubber gum and products thereof) [Connecticut Hard Rubber Co.]. Англ. пат. 738318, 12.10.55

Сырой или вулканизованный твердый диметилсилоксановый каучук (I) ожижают, подвергая его действию HCl, HBr, HJ, тионил-, ацетил-, бензоил- или фталилхлорида. Пример: измельченный I обрабатывают газообразным HCl при 21° под пониженным давлением, до получения вязкой жидкости. Она может вновь затвердеть при стоянии на воздухе, при продувке через нее воздуха или N_2, осторожном нагревании, при введении в нее воды или пара для растворения HCl, или при нейтр-ции кислотности углекислым аммонием или едким натром. В ожиженный I можно также вводить усилители, напр. TiO_2 или инфузорную землю в виде пасты с CCl_4, удаляемого затем нагреванием. Смесь пластицируют и вулканизуют перекисью бензоила. Жидкий I может служить для пропитки текстильных тканей, бумаги, стекла и асбеста, после чего I регенерируют на месте при соприкосновении с воздухом или водяным паром. Углеводородные радикалы I можно хлорировать в присутствии УФ-лучей. По обработке газообразным NH_3 жидкий I дает масло, которое при нагревании превращается в липкую смолу, пригодную для склеивания между собой I. Это масло можно обработать определенными кислотными агентами с получением твердого каучука; избыток реагента вновь вызывает ожижение. Ожиженный I можно стабилизовать глицерином при нагревании до 130°. Для регенерации I, использованного, напр., как покрытие стеклянной ткани, его ожижают, отфильтровывают от наполнителя и стеклянных волокон и регенерируют в твердый продукт. М. Лурье

13422 П. Силиконовые каучуки (Silicone rubbers) [Midland Silicones Ltd form. Dow Corning Ltd]. Англ. пат. 739116, 26.10.55

Смесь, твердеющая при нагревании, состоит из органополисилоксана (I) с ф-лой $R_nSiO_{(14-n)/2}$ (R — метил-(⩾50%) или фенил; $n = 1{,}95—2{,}05$); кремнеземного наполнителя, вулканизующего агента и ⩾0,5 вес. ч. (на 100 ч. I) цирконатной соли металла, силиката Zr или фторцирконата металла. В качестве наполнителя применяют инфузорную землю, аэросиликагель, возогнанные SiO_2 или ксерогель, предпочтительно с объемом пор ⩾3 *см³/г* и с теплотой смачивания гексаметилдисилоксаном 0,1—1,8 *ккал/мл* объема пор, и меньшее кол-во ZnO, TiO_2 или Fe_2O_3. Вулканизующими агентами являются: *трет*-бутилпербензоат или перекись бензоила, ацетилбензоила, динафтила, бензоиллаурила и галоидированного или нитрированного бензоила. Zr-соединениями являются: цирконаты Ba, Ca, Cd, Sr или Mg; силикаты Zn, ZnZr, BaZr, CaZr или MgZr; фторцирконаты Na, K, Li, Cs или Ca. Силикаты употребляются в кол-ве (считая на 100 ч. силоксана) предпочтительно 20—80 вес. ч., вулканизующие агенты 1—10 вес. ч., Zr-соединения 0,5—40 вес. ч. В примерах указаны полимеры диметилполисилоксана и сополимеры фенилметилсилоксана с диметилсилоксаном или дифенилсилоксаном. М. Лурье

13423 П. Искусственные каучукоподобные материалы (Matières caoutchouteuses artificielles.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1102420, 20.10.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 4, 394 (франц.)]

СК получают взаимодействием полимеров сложных эфиров с органич. полиизоцианатом, при этом получаются материалы, которые можно хранить при обычной т-ре без обычного для этого типа затвердевания. Исходным материалом являются полимеры сложных эфиров с мол. в. 2000—10000, полученные из этиленгликоля, янтарной и адипиновой к-т. М. Лурье

13424 П. Способ получения эластомеров. Хилл (Procédé de fabrication d'élastomeres. Hill Frederick B., Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1108786, 17.01.56 [Rev. gén. caoutchouc. 1956, **33**, № 5, 488 (франц.)]

Для получения эластомеров типа полиуретанов и, в частности, для их вулканизации смешивают не вулканизованный продукт р-ции простого эфира полиалкиленгликоля, напр., эфира политетраметиленгликоля, диизоцианата, напр. 2,4-диизоцианата, толилена, и воды с ди-изоцианатом арилмочевины и нагревают для вулканизации. Для предохранения от преждевременной вулканизации прибавляют пиперидин. М. Лурье

13425 П. Продукт, повышающий устойчивость резиновых смесей. Клейн, Орт (Standfestigkeitsverbesserer für Kautschuk-Mischungen. Klein Wilhelm, Orth Philipp) [Chemische Werke Hüls A. G.]. Пат. ФРГ 937552, 12.01.56

Для обеспечения введения в каучук сополимера бутадиена со стиролом, содержащего ⩾50% стирола, в маточную смесь вводят кроме водорастворимого эмульгатора 0,1—5% (на сополимер) водонерастворимых органич. к-т, предпочтительно высших жирных к-т с нормальной или разветвленной цепью, напр. пальмитиновой, стеариновой, арахиновой, ненасыщ. к-т — олеиновой, к-т рыбьего жира, льняной, нафтеновой, ароматич. или замещ. ароматич. остатками алифатич. к-т. Применяют также их сложные эфиры, преимущественно алкильные с низшими членами ряда, напр., бутиловые. Пример: 100 вес. ч. сополимера с 90% стирола, 3% стеариновой или абиетиновой к-т или их бутилового эфира смешивают со 100 вес. ч. НК, предварительно нагретого в течение 3 мин. в резиносмесителе до 80°; смесь сополимера со стеариновой к-той делят на 3 равные части и прибавляют одну за другой через 1,5 мин.; смешение продолжают еще 12 мин. при 150°. Охлажд. смесь вводят в НК. М. Лурье

13426 П. Ячеистая резина (Gas expanded rubber) [United States Rubber Co.]. Австрал. пат. 200504, 26.01.56

В сырую резиновую смесь вводят азодикарбонамид (I) и ⩾5 ч. на 100 *г* каучука полиоксисоединения — гликоля или глицерина и нагревают до разложения I. Выделяющийся газ расширяет смесь, после чего ее вулканизуют. М. Монастырская

13427 П. Эластомеры, стабилизированные против изменения цвета (Elastomeric products stabilized against changes in colour) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 735489, 24.08.55

Светлоокрашенные эластомеры получают из синтетич. латексов, если требуется, их смесей с натуральным латексом. Коагулюм сушат в присутствии дифениламина, замещенного в кольце, и восстановителей. Амин может быть продуктом р-ции дифениламина со стиролом, циклогексеном или изогептанолом. Восстановителями могут быть соли щел. металлов и к-т — сернистой, фосфористой, фосфорноватистой, мышьяковой, или H_2S; свободные основания и соли гидроксиламина или гидразина; соли 2-валентных Fe, Ti или Sn; глюкоза, алифатич. или гетероциклич. меркаптаны; соли оксиалкилсульфиновой или арилсерной к-т; эфиры фосфористой к-ты, фенилгидразинсульфокислоты и фенилгидразина. СК могут быть полимерами бутадиена, изопрена или хлоропрена или сополимеры этих мономеров со стиролом, акрилнитрилом, акриловой к-той, метилметакрилатом, винилметилкетоном или винилиденхлоридом. Пример: в водн. эмульсию бутадиенакрилнитрильного сополимера вводят продукт р-ции дифениламина со стиролом и с 1—5% восстановителя, состоящего из полисульфида Na, глюкозы, Na-соли оксиметансульфиновой к-ты, сульфата гидроксиламина, $SnCl_2$, додецилмеркаптана, сульфита Na, тиофенола или 2-меркаптобензотиазола. Смесь коагулируют и сушат. М. Лурье

13428 П. Обработка каучука. Док (Rubber treatment. Doak Kenneth W.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2715618, 2715650, 16.08.55

НК или СК (полимер диена с сопряженными двойными связями или сополимер, содержащий ⩾25% такого диена и сополимеризующийся моноолефин) смешивают с относительно большим кол-вом усиливающей сажи и с 0,75—3 ч. нитрата Li (безводн. соль на 100 ч. каучука), или с 0,5—3 ч. нитрита щел. или щел.-зем. металла. Смесь нагревают ⩾135°, но ниже т-ры разрушения каучука, пластицируют, вводят вулканизующие и другие требуемые ингредиенты, формуют и вулканизуют. М. Лурье

13429 П. Вулканизация каучука (Vulcanization of rubber) [Rhein-Chemie Ges.]. Англ. пат. 731347, 8.06.55

Для вулканизации СК — полихлоропрена, сополимеров бутадиена со стиролом или акрилнитрилом, полиэтилентетрасульфида — его смешивают с белым или светлоокрашенным синтетич. наполнителем и алкилпиридиниевой солью, алкильная группа которой связана с атомом N пиридина через одну из функциональных групп: O или C(O) N. Наполнителями могут служить предпочтительно MgO, Al_2O_3, силикаты Ca или Al, карбонаты Mg или Ca или же прокаленная кремнекислота. Из пиридиниевых солей предпочтительны октадецилоксиметилпиридинхлорид и олеил-N-метиламидо-метилпиридинхлорид, которые можно приготовить согласно англ. пат. 475130 и 575119. М. Лурье

13430 П. Вулканизация каучука (Vulcanization of rubber) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 732948, 29.06.55

Вулканизующиеся S каучукоподобные полимеры углеводородов — полибутадиен, сополимеры бутадиена со стиролом или с *n*-метилстиролом — можно вулканизовать, нагревая в присутствии 1—200% частично дехлорированного гексахлорциклопентадиена, содержащего 60—75% Cl. Присутствие S и активаторов — окисей металлов, не обязательно, но 0,5—20% (считая на каучук) ZnO, магнезии, глета или 2-меркаптобензотиазола могут ускорить процесс. Можно также прибавить сажу. М. Лурье

13431 П. Замедлители вулканизации (Vulcanisation retarders) [Monsanto Chemicals Ltd]. Австрал. пат. 167072, 8.03.56

Замедлителем вулканизации является N-нитрозопроизводное, получающееся при действии азотистой к-ты на полимер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина. Последний образуется при полимеризации 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина под действием неокисляющей неорганич. к-ты. М. Лурье

13432 П. Непрерывное производство профилированных изделий (Continuous production of profiled shapes or articles) [Accumulatoren-Fabrik. A.-G.]. Англ. пат. 723664, 9.02.55

Длинные эбонитовые детали любого профиля производят нагреванием невулканизованной смеси на коротких лентах, в частности металлич., надлежащей формы или между ними, в течение времени, достаточного для подвулканизации. Окончательную вулканизацию для получения эбонитовых полос ведут после удаления с лент подвулканизованных профилированных полос без применения наружных форм. Пример. Смесь из 50 ч. каучука и 16 ч. S смешивают с каолином, битумом, парафиновым маслом и бензотиазилдисульфидом, затем каландруют и получают полосы или пластины толщиной 0,5—1,0 *мм*. Их нагревают 0,5—2,0 мин. при 150° между гофрированными металлич. лентами, затем полосы наматывают на валики диам. 50 *см* и вулканизуют 3,5 часа при 3 *ати*. М. Лурье

13433 П. Стабилизаторы. Беммелс (Stabilizers. Bemmels Cyrus W.) [Permacel Tape Corp.]. Канад. пат. 517646, 18.10.55

Стабилизатором может служить невулканизующаяся, сухая и в нормальной степени клейкая смесь из 32—60% мягкого, растворимого и невулканизованного НК, 21—41% клейкой совместимой с НК смолы и наполнителя и 0,03—10% (от веса смеси) стабилизатора диалкилдитиокарбамата с 1—10 атомами C в каждой диалкильной группе, с ф-лой $[R(R') N — C (=S)]S_nMe$, где R — насыщ. или ненасыщ. алкил, арил или аминозамещ. алкил или арил, R′ —H или алкил или аминозамещ. алкил; Me— Sb, Bi, Cd, Pb, Cu, Se, Na, Sn или Zn, *n* равен валентности Me. М. Лурье

13434 П. Противостаритель (Rubber stabilizer) [Universal Oil Products Co.]. Австрал. пат. 200541, 26.01.56

Для защиты резины от растрескивания в нее вводят N, N′-диалкил-*n*-фенилендиамин, в каждой алкильной группе которого содержится ⩾7 атомов C. Ю. Дубинкер

13435 П. Противоокислители для каучука (Rubber antioxidants) [Monsanto Chemicals Ltd]. Австрал. пат. 166544, 2.02.56

В качестве противоокислителя применяют дициклогексиламин или его смесь с 2,4-диметил-6 (или 4)-октилфенолом, полученным из диизобутилена, или 2,6-дибутил-4-метилфенолом, в котором бутил является *трет*-бутилом. М. Лурье

13436 П. Противоокислитель для каучука (Antioxidant for rubber) [Wingfoot Corp.]. Австрал. пат. 166949, 1.03.56

Каучук обрабатывают смолоподобным продуктом полимеризации алкенилфенола. М. Лурье

13437 П. Синергические комбинации стабилизаторов. Олденберг (Synergistic stabilizing compositions. Oldenburg Edgar Bradley) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2729690, 3.01.56

Производные (I) гидразина (моно- или дизамещенные при N на углеводородный или гетероциклич. радикал) повышают эффективность действия противостарителей класса ариламинов (II). При ускоренном старении вулканизатов в бомбе (96 час. при 70° и давл. O_2 21,7 *кГ/см*^{2}) I повышают эффективность действия и устраняют миграцию II. Комбинацию I и II (30—100 вес. ч. I на 100 вес. ч. II) применяют в дозировках 0,1—2 ч. на 100 ч. смеси. И. Туторский

13438 П. Каучукоподобные полимеры конъюгированных диенов, стабилизованные моноарилфосфатами. Билл, Хантер (Rubbery conjugated diene polymers stabilized with monoaryl phosphites. Bill John C., Hunter Byron A.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2732365, 24.01.56

В качестве противоокислителей для сополимеров бутадиена со стиролом, нитрилом акриловой к-ты, винилпиридином, метилакрилатом или метилметакрилатом применяют моноарилфосфиты (I) с общей ф-лой $RC_6H_4OP(OH)_2$, где R — алкил с ⩾4 атомов C, $n \geqslant 1$. I синтезируют действием PCl_3 на соответствующие фенолы с последующими разгонкой, гидролизом, удалением HCl и вакуумной сушкой. Благодаря наличию длинной алкильной группы I не гидролизуются и могут вводиться непосредственно в латекс. Наличие ~1,5% I в GR-S предохраняет его от теплового и светового старения. Наибольшее стабилизующее действие оказывают моно(ди-*втор*-амилфенил)фосфит, моно(нонилфенил)фосфит, моно(динонилфенил)фосфит и моно(2,4-ди-*трет*-бутил-5-метилфенил)фосфит. А. Лебедев

13439 П. Покрытие из синтетического каучука, стойкое к маслам и старению, для защиты изделий из натурального каучука (Enduit à base de caoutchouc

synthétique, résistant à l'huile et au vieillissement, pour la protection d'articles en caoutchouc naturel) [Fiat (Sta Per A.)]. Франц. пат. 1106923, 27.12.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 4, 395 (франц.)]

Эластические детали подвесок автомобильных моторов обычно делают из СК в виду его стойкости к маслам и старению. Но у НК лучшие показатели по гистерезису и старению. Для замены СК на НК в деталях на последний наносят покрытие из р-ра неопреновой смеси с ускорителем, позволяющим вулканизовать при низкой т-ре. М. Лурье

13440 П. Вулканизационный аппарат. Ри, Кокберн (Appareil de wulcanisation. Rhee Daniel, Cockburn Donald) [Rhee Elastic Thread Corp. Soc. An.]. **Франц. пат.** 1102224, 18.10.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 4, 396 (франц.)]

Для равномерной вулканизации очень длинных резиновых пластин, идущих на произ-во нитей, применяют автоклав с системой двоякого обогрева, позволяющей быстро нагреть резину до т-ры вулканизации и сохранять ее без изменения во время вулканизации. Подогрев ведется водяным паром и токами ВЧ. Резиновые пластины вводят в автоклав на тележке, позволяющей вращать их для равномерного обогрева. М. Лурье

13441 П. Изготовление сложных резиновых изделий. Герни (Manufacture of composite articles. Gurney William A.) [Dunlop Tire and Rubber Goods Co. Ltd]. Канад. пат. 515880, 23.08.55

При изготовлении сложных изделий из резины, скрепленной с твердым материалом, поверхность или поверхности последнего покрывают термореактивной альдегидной или фенолальдегидной смолой; между резиновой смесью и смолой помещают пленку из полиизоцианата, полиизотиоцианата, алкилендиизоцианата, арилендиизоцианата, полиарилметанполиизоцината, НК, полимера углеводорода с сопряженными двойными связями или его сополимера. Собранную конструкцию нагревают под давлением для отверждения смолы и вулканизации каучука. Ю. Дубинкер

13442 П. Склеивание каучуковых материалов (Joining rubbery materials) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 727703, 6.04.55

Для склеивания весьма ненасыщ. каучукоподобного материала (I) (диенстирольный сополимер или НК или их смесь) с другим малоненасыщ. каучукоподобным материалом (II) между ними прокладывают третий каучукоподобный материал (III) — изобутиленбутадиеновый сополимер, полученный сополимеризацией при низкой т-ре с катализатором Фриделя — Крафтса смеси из 50—750 вес. ч. бутадиена на 100 ч. изобутилена. Предпочтительно, чтобы исходная смесь содержала 400—600 ч. бутадиена и конверсия была $<10\%$ (от всех мономеров). III может содержать р-ритель, напр., гексан. I может иметь йодное число 50—450. II может быть изоолефиндиолефиновым сополимером, полученным взаимодействием изоолефина (составляющего бо́льшую часть) с диолефином с сопряженными двойными связями (меньшая часть) с 5—8 атомами С в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса и иметь йодное число <80. III может иметь йодное число 15—100; его можно смешать с вулканизующими агентами и вулканизовать между I и II. М. Лурье

13443 П. Сложные резиновые изделия (Rubber composites) [Dunlop Rubber Aust. Ltd]. Австрал. пат. 166879, 23.02.56

При изготовлении изделий, в которых резина связана с жесткими деталями, одну или обе поверхности последних покрывают слоем эпоксилиновой смолы, между резиновой смесью и смолой помещают пленку из полиизоцианата или полиизотиоцианата. Собранную конструкцию нагревают под давлением для вулканизации каучука и крепления резины к жесткой детали. Ю. Дубинкер

13444 П. Пневматические шины и способ их изготовления (Pneumatic tyres and methods of making same) [General Tire and Rubber Co.]. Англ. пат. 737086, 21.09.55

Пластичные резиновые смеси получают смешением синтетич. полимера бутадиена, изопрена, диметилбутадиена, или их сополимеров (диена $\geqslant 50\%$) с α- или n-ацетил-α-метилстиролом, стиролом, 3,4-диметилстиролом, метилизопропенилкетоном, метилвинилкетоном, метилметакрилатом, метилакрилатом или амидами акриловой или метакриловой к-т, с совместимым с ним пластификатором, в кол-ве $\geqslant 20\%$ (считая на полимер). Пластичность полимера по Муни $\geqslant 85$. Пластификаторами могут быть минер. или дегтярное масло, замещ. фенолы, напр. фенолы масла скорлупы ореха кашу, и, менее предпочтительно, дибутил- или диоктилфталат или трикрезилфосфат. Пластификатор можно вводить в виде дисперсной фазы в синтетич. латекс или после коагуляции в закрытом резиносмесителе, или при получении полимера в присутствии катализатора, напр., алфинового. В смесь можно вводить сажу, предпочтительно в кол-ве 30—35 ч. на 100 ч. пластификатора и полимера. Водн. дисперсию полимера можно смешать с жидким пластификатором и водн. суспензией сажи, затем скоагулировать и удалить жидкость. Полимеризовать можно при пониженной т-ре, напр. ниже 10°. Вулканизуемая смесь может содержать обычные вулканизационные ингредиенты, а также НК. Лучшая пластичность по Муни — 90 и даже $\geqslant 120$. М. Лурье

13445 П. Бескамерные шины (Pneumatic tyres of the tubeless type) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 739898, 2.11.55

Бескамерная шина имеет каркас из корда, покрытого НК или GR-S, и обкладку, состоящую из смеси 45—75 вес.% продукта р-ции 0,1—1,5 ч. n-хинондиоксима со 100 ч. бутилкаучука и 55—25% НК или GR-S. Смесь лучше готовить, смешивая сначала бутилкаучук с 25—75 ч. сажи, вводя затем n-хинондиоксим, с последующей пластикацией от 3 мин. при 204° до 60 мин. при 149°, предпочтительно 10—20 мин. при 177—191°. Прореагировавший бутилкаучук смешивают с НК или GR-S, в которые предварительно введена сажа, затем прибавляют обычные наполнители: углеводородное масло, стеариновую к-ту, ZnO, бензотиазилдисульфид, тетраметилтиурамоносульфид и S. Начало р-ции бутилкаучука облегчается в присутствии небольших кол-в окислителя, напр., свинцового сурика. М. Лурье

13446 П. Самозаклеивающиеся камеры и бескамерные шины (Self-sealing inner tubes and tubeless tyre casing) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 739525, 2.11.55

Слой, заклеивающий прокол, содержит термореактивный продукт, состящий из 100 ч. бутилкаучука, 0,2—2,5 ч. 2,6-диметилол-R (I), где R — 4-замещенный фенол (или смолоподобный продукт его самоконденсации), и 0,1 —5,0 ч. галогенида тяжелого металла. Бутилкаучук представляет собой сополимер изобутилена или этилметилэтилена с диолефином — изопреном, бутадиеном, пипериленом, 1,2-, 1,3-, 1,4- или 2,3-диметил- или 1-этил-бутадиеном. Предпочтительным I является 2,6-диметилол-4-алкилфенол (алкил — один из низших членов ряда); 4-замещенный фенол, в частности, содержит третичный бутил или третичный октил, но может быть также метил, додецил, фенил, бензоил, циклогексил или α,α-диметилбензоил. Галогенидами являются хлориды Sn, Fe, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Cu или Zn, или $AlBr_3$, AlF_3 или SnJ_4. Подходящими наполнителями и пластификаторами являются сажа, каолин, слюда, $CaCO_3$, ZnO, инфузорная земля, древесная мука, осажденный гидрат SiO_2 или $CaSiO_3$, а также поли-

бутен, *n*-кумаронинденовая смола, минер. или канифольные масла. М. Лурье

13447 П. Самозаклеивающиеся пневматические изделия и способ их изготовления (Puncture-sealing pneumatic article and method of making same) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 733126, 6.07.55

Для устранения пластич. текучести материалы (I), служащие для заклеивания проколов бескамерных покрышек, камер и т. п., изготовляют из продукта р-ции бутилкаучука (II) с 0,2—2,5 вес. ч. (на 100 ч. I) диметилолфенола (III), смешиваемых между собой в закрытом резиносмесителе. Кроме того, вводят 40—150 вес. ч. наполнителя: сажу, каолин, слюду, осажденный гидратированный кремнезем или силикат Ca, ZnO, инфузорную землю, древесную муку и т. п. Затем в смесь вводят 10—50 *г* не мигрирующего на поверхность пластификатора, напр., минер. или канифольное масло, полибутен или синтетич. смолы типа *n*-кумаронинденовых. III может быть смолоподобным, как напр., 2,6-диметилол-4-R-фенол, где R — низший алкил, напр., октил. По другому способу непрореагировавшие друг с другом II и III вводят в невулканизованные изделия. При вулканизации последнего происходит также р-ция II с III. М. Лурье

13448 П. Способ крепления вулканизованного или невулканизованного каучука к пластическим массам с разветвленными или неразветвленными молекулами и к твердым телам (Procédé pour l'assemblage du caoutchouc vulcanisé ou non avec des matières plastiques ramifiées ou non et avec des corps solides) [Phaenix-Gummiwerke A.-G.]. Франц. пат. 1106006, 12.12.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 5, 488 (франц.)]

Для крепления НК или СК к эластомерам на основе изоцианатов (вулколлан, кемигам SL и т. п.) при изготовлении из них протекторов покрышек поверхность сырой резиновой смеси обрабатывают хим. агентами, вызывая появление на ней активных по отношению к изоцианатам атомов H. Этими агентами являются р-ры моно- или полиазотистых алифатич. соединений, органич. или неорганич. окислители (N_2O_3 или SO_2). В случае склеивания НК с СК склеиваемые поверхности обрабатывают р-ром моно-или полиазотистых алифатич. соединений, а затем ди- или полиизоцианатом. В случае крепления эластомеров типа вулколлана к металлам применяют промежуточный слой из НК или СК, обрабатываемый как указано выше. М. Лурье

13449 П. Формование полых резиновых изделий. (Forming hollow articles of rubber and the like) [Elastine Process & Development Ltd]. Англ. пат. 726784, 23.03.55

Для получения полого изделия с изменяющейся толщиной стенок, напр. сапог, внутреннюю поверхность формы покрывают соответствующей жидкостью, каучуковым латексом или синтетич. пластиком — смесью сополимера винилхлорида и винилацетата с наполнителями; нагревают, чтобы вызвать схватывание и подвулканизацию покрытия, затем вводят жидкую смесь, чтобы заполнить форму, и нагревают ее различно в разных частях поверхности, чтобы образовывался и подвулканизовывался гель различной толщины. После этого из формы удаляют избыток жидкости, напр., переворачивая ее, окончательно вулканизуют и снимают изделие с формы. Если требуется, то до окончательной вулканизации на покрытие можно наложить хлопьевидный или усиливающий материал — тканевую подошву и прокладку, можно также между покрытиями поместить металлич. супинатор. Покрытия могут быть разного цвета. Форма предпочтительно тонкостенная металлич., ее можно изготовить нанесением на восковую форму коллоидного графита с последующим отложением слоя Ni толщиной 0,05 *мм*. Дифференцированное нагревание достигается экранированием частей формы при нагревании ИК-лампами. М. Лурье

13450 П. Самозаклеивающиеся изделия (Self-sealing article) [Goodrich Co., B. F.]. Англ. пат. 734149, 27.07.55

Смесь содержит каучукоподобный сополимер, большую часть которого составляет изоолефин с 4—7 атомами C, а меньшую — нормального строения диолефин с сопряженной двойной связью с 4—8 атомами C (напр., сополимеры изобутилена или метилэтилэтилена с изопреном, бутадиеном, пипериленом диметил- или этилбутадиеном),0,2—1,0 вес. % (считая на сополимер) вулканизующего агента, 0,5 — 4% вспомогательного вулканизующего агента и 60—95% черной окиси Fe. Вулканизующим агентом служит S с меркаптобензотиазолом, тетраметилтиурамдисульфид, или *n*-хинондиоксим, или *n,n'*дибензоилхинондиоксим, а вспомогательным вулканизующим агентом — перекиси металлов (Pb, Ba, Zn, Cu, K, Ag, Na, Ca, Mg) или пирофосфата Na; металлич. пероксибораты,-хроматы, -ниобаты, -дикарбонаты,-дифосфаты,-дисульфаты, -германаты, -молибдаты, -монокарбонаты,-монофосфаты,-моносульфаты, -нитраты; органич. перекиси — каприловая, лауриловая, гептиловая, каприновая, нониловая, ундециловая, тридециловая, миристиловая, фенацетиловая, бензоиловая; полисульфиды металлов (Ca, Na, K, Ba); органич. полисульфиды — алкильные, арильные, аралкильные, ацилалкильные или алкиларильные. В смесь можно также ввести противоокислители, мягчители, в-ва, придающие клейкость, красители, наполнители и усилители. Смесь можно вулканизовать 5—8 мин. при 121—199° и получить подвулканизованный продукт, который используется для получения самозаклеивающихся изделий. М. Лурье

13451 П. Ткани, стойкие к отравляющим веществам и изготовляемая из них защитная одежда (Tissu résistant aux gaz de guerre et vêtements protecteurs fabriqués en ce tissu] [Trelleborgs Gummifabriks Aktiebolag]. Франц. пат. 1103182, 31.10.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 5 , 487 (франц.)]

Ткань из найлона или нитей с такой же стойкостью пропитывают или покрывают с одной или обеих сторон вулканизованным на ткани бутилкаучуком. М. Лурье

13452 П. Изоляционный материал для электротехнических целей. Херинг (Isolierstoff für elektrotechnische Zwecke. Heering Harry) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 915580, 26.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3456 (нем.)]

Изоляционный материал состоит из СК без добавок в-в, препятствующих образованию сетчатых структур, и без вулканизующих агентов, но с добавлением воскообразных углеводородов. М. Лурье

13453 П. Надувные изделия (Inflatable articles.). [Dunlop Rubber Aust. Ltd]. Австрал. пат. 200571, 26.01.56

Изделия состоят из каучукоподобного сополимера диолефина и ненасыщ. кетона или содержат слой указанного материала. Ю. Дубинкер

13454 П. Способ и средства для маркировки резиновых поверхностей при помощи декалькомании. Мессершмитт (Procédé et moyens pour marquer des surfaces de caoutchouc en employant des décalcomanies. Messerschmitt E.) [Messerschmitt G. m. b. H.]. Франц. пат. 1102794, 24.10.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 4, 395 (франц.)]

Для нанесения рисунка на поверхность резины пользуются декалькоманией, причем подложку удаляют после вулканизации. В качестве подложки применяют прозрачные листы, не волокнистые, стойкие при вулканизации, напр., гидрат целлюлозы. Изображение, симметричное требующемуся, отпечатывают чернила-

ми, содержащими в качестве связующего вулканизующийся каучук. М. Лурье

См. также: Анализ синтетич. латексов 11911. Хлорированный каучук 13475, 14061. Полиуретаны 11923, 13505. Полиизобутилен 13524. Эластичные сополимеры 13530. Совместимость каучуков 11927. Водостойкость СК 13465. Сажа 12285, 12951. Лигнин 13641. Применение: формы для отверждения смол 13534; произ-во пластыря 13278. Техн. безопасности 14274

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

13455. **Пластмассы и эластомеры на весенней ярмарке в Лейпциге, 1956 г. Закксе** (Plaste und Elaste zur Leiphziger Frühjahrsmesse 1956. Sachse A.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 6, 134—135 (нем.)

13456. **Пластмассы как строительные материалы. Леттстрём** (Plast som byggnadsmaterial. Lettström Gustaf), Byggmästaren, 1954, B33, № 10, 177—181 (швед.)

Обзор применения пластмасс (органич. стекла, поливинилхлоридных материалов, красок на основе стирол-бутадиеновых латексов и поливинилацетатных эмульсий, полистирольных пенопластов, стеклопластиков на основе полиэфирных смол, полиэтилена и др.) в строительстве. Л. Песин

12457. **Пластмассы как конструкционный материал в самолетостроении. Шликельман** (Kunststoffen (plastics) als constructiemateriaal in de vliegtuigbouw. Schliekelmann R. J.), Ingenieur, 1954, 66, № 8, L9—L15 (голл.)

Обзор свойств и применения пластмасс (полиметилметакрилата, поливинилхлорида, фенолформальдегидных, полиэфирных, эпоксидных, а также стеклопластиков) в самолетостроении. Л. Песин

13458. **Роль пластмасс в области реактивных двигателей с жидким топливом. Терлицци** (The role of plastics in the liquid propellant rocket field. Terlizzi Paul M.), Amer. Rocket Soc. Paper, 1954, № 132, 11 (англ.)

Описана возможность использования пластмасс (П) в качестве конструктивного материала для резервуаров инертного газа высокого давления,предназначенного для впрыскивания топлива в камеру сгорания; при этом требуется, чтобы П выдерживали давл. 154 *кГ/см*² (в некоторых случаях даже 420 *кГ/см*²) и т-ру от —54 до + 71°. Замена в резервуарах металла П позволит уменьшить их вес до 30%. Целесообразно применять П также для баков с окислителем, а также в качестве материала для трубопроводов. Перспективно закрепление на металле листового пластика в бесшовных конструкциях, что позволит сочетать высокую механич. прочность с большой хим. стойкостью. Для обслуживающего персонала рекомендуется изготовлять защитную одежду из фторопластов. Л. Песин

13459. **Применение пластмасс в телевидении. IV. Сакураути** (テレビジョンに用いられる プラスチツクス. 櫻内秀泰), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 2, 47—48 (япон.)

Описано применение в цветном телевидении светофильтров, изготовленных из полиакрилатов, ацетилцеллюлозы или полистирола, а также некоторые перспективы дальнейшего использования пластмасс в радиотелевизионной пром-сти. В. Иоффе

13460. **Деструкция пластиков. Мейджер** (Degradation of plastics. Majer S. R.), Chem. Age, 1955, **72**, № 1852, 149—153, 154 (англ.)

Обзор современной литературы по вопросам деструкции пластиков; рассматриваются механизм деструкции полимеров под действием различных факторов (УФ-лучей, перекиси бензоила, радиоактивного облучения, термич. и механич. воздействия), процессы пластификации, полимеризации под действием различных катализаторов, влияние на полимеризацию ненасыщ. соединений, поглощения света содержащимися в пластиках красителями, методы идентификации полимеров, в частности по анализу продуктов пиролиза. Библ. 48 назв. С. Шишкин

13461. **Определение способности к гелеобразованию поливинилхлорида при температуре 100—160° при помощи пластографа Брабенда. Шмидт** (ブラベンダープラストグラフを用いた 100～160°C の温度範囲における塩化ビニルのゲル化能の測定. ポール. シユミツト), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 4, 33—34 (япон.)

Описан метод определения способности к гелеобразованию пластифицированного поливинилхлорида. В. Иоффе

13462. **Определение светостойкости пластмасс при экспозиции на погодостойкость. Хант, Бауман** (Measuring yellowing and darkening in weathered plastics. Hunt W. C., Bauman R. P.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 2, 156, 158, 244 (англ.)

Описан метод оценки светостойкости стеклопластика на основе полиэфирных смол «стипол». Исследования старения проводились в федометре. Л. Песин

13463. **Приспособление для измерения прочности склейки пластмассовых пленок. Фойгт** (Vorrichtung zur Messung der Klebefestigkeit von Kunststoff-Folien. Voigt Wilfried), Kunststoffe, 1954, **44**, № 5, 199 (нем.)

Описано пневматич. приспособление для производственного контроля прочности склейки пластмассовых пленок, которое позволяет производить замер приложенной нагрузки с точностью до 1 *г*. Л. Песин

13464. **Кривые усилие — деформация для облученных в реакторе пластиков. Бопп, Сисман** (Stress-strain curves for reactor-irradiated plastics. Bopp C. D., Sisman O.), Nucleonics, 1956, **14**, № 3, 52—53 (англ.)

Приведены кривые усилие — деформация, полученные измерением по методике ASTM D638-49T облученных в графитовом реакторе промышленных пластиков: немодифицированного полистирола, полистирола с наполнителем черным пигментом, сополимера стирола с акрилонитрилом, полиэтилена, полихлортрифторэтилена, политетрафторэтилена, фенолформальдегидных смол без наполнителей, а также с наполнителями из бумаги, асбеста и графита, полиамида (найлона), сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом, поливинилбутираля, мочевино- и меламиноформальдегидной смол,алкидной смолы, полиметилметакрилата,казеинового пластика, полимера аллилгликолькарбоната, сополимера винилхлорида с винилацетатом, анилиноформальдегидной смолы,поливинилкарбазола, фурановой смолы с наполнителем из асбеста и сажи, нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы, поливинилхлорида, полиэфира и формвара. С. Шишкин

13465. **Водостойкость виниловых пленок. Части 2,3. Такэда** (ビニル膜の透濕性. 第 2,3 回. 武田文七), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 2, 41—46; № 6, 22—24 (япон.)

Изучалась водостойкость пленки из сополимера винилиденхлорида и винилхлорида, полистирола, сополимера бутадиена и акрилонитрила, бутадиена и стирола и др.; приведены результаты. В. Иоффе

13466. **Состояние и перспективы развития производства полиэтилена. Егоров Н. М.,** Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 3, 312—316

Обзор состояния и перспектив развития произ-ва, а также методов полимеризации этилена и свойств по-

лиэтилена, получаемого при высоком и низком давлениях. Библ. 16 назв. Н. Левкина

13467. Облученный полиэтилен. Кемпбелл (Electron bombardment produces new plastic irradiated polyethylene. Campbell John B.), Mater. and Methods, 1954, **40**, № 3, 91—95 (англ.)

Облученный полиэтилен — ирратен 101 (I) получен воздействием пучка электронов, полученного от антикатода рентгеновской трубки, питаемой от резонансного трансформатора на 1 млн. *в*. I представляет собой полиэтилен с небольшим кол-вом поперечных связей. Кол-во поперечных связей пропорционально степени облучения. Уже одна поперечная связь на 1000 атомов С значительно изменяет свойства полиэтилена. При этом свойства облученного полиэтилена не зависят от природы обладающих высокой энергией частиц. I отличается от обычного полиэтилена тем, что он не плавится, не образует трещин под действием р-рителей и хим. реагентов, сохраняет свою форму при повышенных т-рах; при приложении нагрузки он деформируется только до определенной степени, после чего не обнаруживает заметной текучести, имеет при повышенных т-рах лучшую электрич. прочность и лучшую стойкость к р-рителям, чем обычный полиэтилен. Облучение не меняет механич. прочности полиэтилена при ~20°, не делает его более стойким против старения (I без применения защитных покрытий не рекомендуется применять для длительной работы при т-ре выше 105°), не устраняет усадку ленты при нагревании. Процесс облучения полиэтилена ограничивается следующими факторами: 1) невозможность шприцевания или выдавливания I из-за неплавкости материала, вследствие чего облучению должны подвергаться готовые изделия; 2) способ применим только для тонких сечений; 3) невозможность получения желаемой окраски из-за обесцвечивания многих красителей; 4) высокая стоимость оборудования и защиты от облучения. I может применяться там, где требуются высокие электроизолирующие свойства, влагостойкость, механич. прочность и другие свойства обычного полиэтилена в сочетании со стабильностью формы при т-рах свыше 100—110° или высокой стойкостью против растрескивания, напр., для тары, подвергающейся стерилизации паром или для электрич. изоляции, длительно работающей при т-ре класса А или кратковременно при т-рах 150—200°. Приведена таблица основных свойств I и отмечена возможность полимеризации этилена под действием γ-излучения при т-ре ~20° и давл. 70 *кГ/см²*. С. Шишкин

13468. Покрытия из фторсодержащих смол и полиэтилена. Сэндо (弗素樹脂およびポリエチレンライニング. 仙波猛), *プラスチックス*, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 6, 44—47 (япон.)

Описаны методы изготовления покрытий из полиэтилена. Приведена подробная таблица хим. стойкости полиэтилена к различным реагентам при 20—60°. В. Иоффе

13469. Прозрачные материалы для самолетостроения. Райли (Les matériaux transparents destinés a l'aviation. Riley C. R.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 9, 30—33 (франц.)

Для повышения длительности службы прозрачных пластиков в самолетостроении было предложено применять полиметилметакрилат (I) в виде материала из двух листов I, соединенных промежуточным слоем поливинилбутираля (II). Однако пластификатор, содержащийся в II, вызывает растрескивание I и поэтому такая конструкция себя не оправдала. Хорошие результаты дает прозрачный материал «Gafite M.A.C.A.» [полиметил-α-хлоракрилат (III)]. III размягчается при 130° и имеет предел прочности на растяжение 1100 *кГ/см²* (вместо 560—750 *кГ/см²* для обычных видов I), он стоек к растрескиванию и обладает хорошей формуемостью. Значительный интерес для самолетостроения представляет акриловый полимер «К» с т-рой размягч. 110°, высокой стойкостью к растрескиванию, более доступный, чем III. Применяют также предварительную вытяжку I в двух направлениях (по двум осям), благодаря чему значительно улучшаются его механич. свойства. Формование изделий из такого материала производится с учетом тенденции материала к возвращению в исходное состояние. Л. Песин

13470. Светящиеся акриловые пластики. Клейнер (Akrylplasten visar vägen. Kleiner Lorenz), Plastvärlden, 1954, **4**, № 17, 279—280, 284, 288, 291—292 (швед.)

Обзор свойств и применения. Л. П.

13471. Поливинилацетали и их термостойкость. Окамура, Мотояма (ポリビニルアセタールの熱安定性. 岡村誠三, 本山卓彦), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High. Polymers, 1953, **10**, № 96, 161—166 (япон.)

Изучалась термостойкость поливинилформаля (I) и поливинилбутираля (II). При нагревании I и II в течение 60 мин. при т-рах 50—400° установлено, что термич. устойчивость I и II увеличивалась при обработке их 0,5%-ной NaOH. Результаты опытов показаны на графиках. В. Иоффе

13472. Свойства и применение фурановых смол. Ута, Такано (フラン樹脂の特性とその應用. 鶴田四郎, 高野憲三), *プラスチックス*, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 11, 40—43 (япон.)

Изучались хим. и физ. свойства фурановых смол и их применение для различных защитных покрытий (в частности, электроизоляционных), способных противостоять действию к-т, щелочей и органич. р-рителей. В. Иоффе

13473. Введение в химию полиэфиров. Баррон (Introduction to the chemistry of polyesters. Barron Harry), Rubber Age and Synth., 1953, **34**, № 4, 162—163 (англ.)

Популярно изложены основные вопросы химии полиэфиров. И. Р.

13474. Эпоксидные смолы. Уолб (Epoxy resins. Walb T. A.), Tappi, 1954, **37**, № 7, 129A—134A (англ.)

Приведены характеристики ряда марок смол Эпон, выпускаемых в США и различающихся между собой по мол. весу, эпоксиэквиваленту [(ЭЭ) — кол-во *г* смолы, содержащей 1 *г-экв* эпоксидной группы] и эквивалентному весу [(ЭВ) — кол-во *г* смолы, необходимой для полной эфиризации 1 *г-моля* одноосновной к-ты]. У жидких смол Эпон 562, 828, 834 (литьевых и клеевых) большинство молекул содержит 1 звено остатка дифенилолпропана (I), их ЭЭ соответственно 140—165; 190—210; 225—290 и ЭВ 65, 85, 105. Твердые низкоплавкие смолы Эпон 864 (т. пл. 40—45°) и Эпон 1001 (т. пл. 64—76°) содержат в молекуле 3—4 звена I, их ЭЭ 300—375; 450—525; ЭВ 115; 145. У высокоплавких смол Эпон 1004 (т. пл. 95—105°), Эпон 1007 (т. пл. 127—133°), Эпон 1009 (т. пл. 145—155°) в молекуле 5—11 звеньев I, их ЭЭ 870—1025; 1550—2000; 2400—4000; ЭВ 175, 200, 220. Даны таблицы физ.- хим. и электрич. свойств отливок из смол Эпон 828, клеев на основе этой смолы (отвердитель диэтиламинопропиламин) и стеклотекстолита на основе смолы Эпон 828 (отвердитель дициандиамид, т-ра прессования 165°). Л. Песин

13475. Пленочные материалы из пластмасс и их свойства. Кох (Plastfolierna och deras egenskaper. Koch E. J.), Plastvärlden, 1955, 5, № 4, 65—68, 70—71 (швед.)

Кратко охарактеризованы пленочные материалы (целлофановые, полиэтиленовые, ацетилцеллюлозные, хлоркаучуковые, поливинилиденхлоридные, поливинил-

хлоридные, майлар), и описаны методы получения упаковочных изделий из них. Л. Песин

13476. **Полиэфирная пленка майлар. Общая характеристика. Венцель** (ポリエステル. フイルム«マイラー»総論. Kurt Wenzel), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 2, 1—4 (япон.)

Описаны некоторые свойства пленки майлар, области ее применения и стандарты В. Иоффе

13477. **Диэлектрические свойства полиэфирной пленки майлар.** — (使用上の問題點.ポリエステルフイルムの誘電體特性), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 2, 16—20 (япон.)

Рассмотрены тангенс угла диэлектрич. потерь и диэлектрич. постоянная кристаллич. и аморфных полиэфиров, а также влияние влаги и т-ры на эти величины. В. Иоффе

13478. **Области применения полиэфирной пленки майлар.** — (使用上の問題點. 特殊用途), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 2, 27—29 (япон.)

Кратко рассмотрен вопрос изготовления металлизованных полиэфирных пленок, применение пленки майлар в качестве влагонепроницаемого (упаковочного), электроизоляционного конструкционного материала, а также отмечено влияние хим. реагентов на механич. свойства пленки. В. Иоффе

13479. **Применение полиэфирной пленки майлар в электрических устройствах. Тогава** (使用上の問題點. 電氣機器. 戸川幹夫), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 2, 5—7 (япон.)

13480. **Применение полиэфирной пленки майлар в электрических устройствах. Фудзимото** (使用上の問題點. 電氣機器. 藤本正男), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 2, 8—15 (япон.)

13481. **Применение полиэфирной пленки майлар в промышленном оборудовании. Сакураи** (使用上の問題點. 產業用機械. 櫻井洪一), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 2, 21—22 (япон.)

13482. **Консервация биологических экспонатов в полиэфирных смолах. Сэто** (ポリエステル樹脂による封入技術. 瀬戸正二), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 5, 2—6 (япон.)

Приведены примеры консервации экспонатов в полиэфирных смолах, полимеризованных в присутствии катализатора — перекиси бензоила. В. Иоффе

13483. **Кислотостойкие пластмассы для химического аппаратостроения. Шюккинг** (Säurefeste Kunststoffe für den chemischen Apparatebau. Schücking Günter), Chem.-Ingr.-Techn., 1954, 26, № 10, 565—567 (нем.)

Описаны изготовление и свойства кислотостойких пластмасс (I) на основе фенол- или крезолформальдегидных резольных смол, содержащих в качестве наполнителей шпат, сажу, графит или асбест. Путем эфиризации свободных метилольных групп дихлорэтиленом или дихлоргидрином получаются резолы для изготовления щелочестойких I («Kera S»). Формовка изделий производится из тестообразной массы в прессе или вручную с последующим отвердеванием в автоклавах при 140° и 8 *атм* в течение 8 час. Приведены физ.-мех. свойства I и их применение для произ-ва труб, арматуры, теплообменников, испарителей, адсорбционных колонок и т. п. в хим. аппаратостроении. Н. Александров

13484. **Вещества, получаемые из фурфурола и его производных. I. Феноло-фурфуроловая смола. Исаческу Димитрие, Урсу Виктория, Гольденберг И.**, Хим. ж. Акад. РНР, 1954, 3, 97—106

Описан метод получения новолачной фенолфурфурольной смолы путем конденсации эквимолекулярных кол-в фенола и фурфурола в присутствии щел. катализатора. На основе этой смолы, уротропина и древесной муки получены пресспорошки с пределом прочности (*кГ/см*^{2}, средние величины) при статич. изгибе 800, при сжатии 2500, при растяжении 350, уд. ударной вязкостью 9 *кГсм/см*^{2}, диэлектрич. прочностью 14 *кв/мм*. Получены также слоистые древесные пластики на этой смоле (фуррифур) с пределом прочности (*кГ/см*^{2}) при сжатии 1547—1815, при сдвиге 231—257, твердостью по Бринелю 23—29 *кГ/мм*^{2} и водопоглощением 3%. Л. Песин

13485. **Силиконы и их применение в промышленности. Морель** (Les silicones et leurs applications industrielles. Morel P. H.), Chimia, 1953, 7, № 2, 25—36 (франц.)

13486. **Растворимость и растворители. Дейкстра** (Oplosbaarheid en oplosmiddelen. Dijkstra H.), Chem. courant, 1956, 55, № 1768, 147—148, 151—153 (голл.)

Обзор растворимости различных термопластов (преимущественно эфиров целлюлозы) в р-рителях и пластификаторах. Библ. 5 назв. Л. Песин

13487. **Компоненты поливинилхлоридных литьевых паст. Часть II. Роуленд** (Compounding of PVC pouring pastes. Part II. Rowland Jaffrey), Rubber and Plast. Age, 1954, 35, № 11, 532—533 (англ.)

Описаны различные ингредиенты (пластификаторы, разбавители, наполнители, дезодораторы и др.), применяемые для поливинилхлоридных паст. Часть I см. РЖХим, 1956 73088. Л. Песин

13488. **Применение высокомолекулярных веществ в качестве пластификаторов. Тиниус** (Die Verwendung von Substanzen höheren Molekulargewichtes als Weichmacher. Thinius Kurt), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 2, 33—36; № 3, 54—57 (нем.)

Обзор полимерных пластификаторов, полученных полимеризацией диеновых и виниловых мономеров. Библ. 78 назв. С. К.

13489. **Полимерные пластификаторы. Клос** (Polymere-Weichmacher. Kloos G. R.), Kunststoffe, 1954, 44, № 10, 429—430 (нем.)

Из полимерных пластификаторов (П) в практике применяют полиэфиры адипиновой, азелаиновой и себациновой к-т, обладающие хорошим сопротивлением к экстракции р-рителями, жирами и маслами, пониженной летучестью и повышенным сопротивлением к миграции. Применяют также смеси моно- и полимерных П. Приведена таблица потерь П поливинилхлоридом (содержащим различные П) в р-рителях (ксилоле, керосине, бензине, четыреххлористом углероде и спирте, в соевом масле, свином сале и трансформаторном масле), в которой показано преимущество полимерных П. Н. Александров

13490. **Синтез производных левулиновой кислоты. Возможное применение некоторых эфиров 2-метил-5-оксопирролидин-2-карбоновой кислоты в качестве пластификаторов. Такениси, Симамура** (The syntheses from levulinic Acid. A possible uze of some 2-methyl-5-oxopurrolidine-2-carboxylic esters as plasticizers. Takenishi Tadao, Simamura Osamu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, № 4, 207—209 (англ.)

Из левулиновой к-ты (побочный продукт пищевой пром-сти) получена 2-амино-2-метилглутаровая к-та (I) и ее производные: 2-бензамидо-2-метилглутаровая к-та, 2-ацетамидо-2-метилглутаровая к-та и ее ангидрид, диэтиловый эфир I, 2-метил-5-оксопирролидин-2-карбоновая к-та (II) (путем дегидратации I при 180—200° с колич. выходом) и ее эфиры (этиловый, бутиловый, октиловый, этилгексиловый, додециловый и бензило-

вый). I получалась из левулиновой к-ты по методу Штрекера (Strecker A., Ann., 1850, **75**, 27). Полученные эфиры **II** исследовались в качестве пластификаторов для винилхлоридных пластмасс. Приведены данные по свойствам пластикатов, полученных с применением *н*-октилового, 2-этилгексилового и додецилового эфира **II**. В. Бобровский

13491. Трение и смазка изделий из найлона. Бауэрс, Клинтон, Зисман (Friction and lubrication of nylon. Bowers R. C., Clinton W. C., Zisman W. A.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 11, 2416—2419 (англ.)

13492. Фурфуриловый спирт — исходный продукт для получения смол. Рейнек (L'alcool furfurylique source de résines. Reineck E. A.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 9, 17—20 (франц.)

На основе смол из фурфурилового спирта (I) и фенолформальдегидных смешением их с инертными наполнителями изготовляют антикоррозионные цементы. Цементы применяют для скрепления футеровочных плиток по слою каучука или виниловой смолы, а также для футеровки различных емкостей, напр. варочных котлов, хранилищ к-т и прочего оборудования в произ-ве сульфитной и сульфатной целлюлозы. Эти покрытия особенно рекомендуются в условиях одновременного воздействия агрессивной среды и истирания (получение к-т, красителей, органич. р-рителей, детергентов, мыл, инсектицидов и пр.). Применяется пропитка фуриловой смолой плиток и других пористых материалов, что делает их непроницаемыми, увеличивает твердость, прочность и антикоррозионные свойства. Эти смолы применяются также для пропитки ткани, которая затем наматывается на стальные трубы, покрытые битумом для предохранения газо- и маслопроводов от коррозии. Хорошо показали себя защитные покрытия по бетону и дереву. Покрытия по металлу требуют спец. подготовки поверхности. I применяется для клеев, в композиции с мочевиноформальдегидной смолой, для склеивания дерева и пластмасс в авиационной пром-сти. Приведены физ.-хим. свойства цементов. Т. Фабрикант

13493. Литье эфиров целлюлозы под давлением. Меллер (Cellulosics. Injection molding. Moeller W. P.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1A, 73—74, 76, 78 (англ.)

Приводятся данные по ацетилцеллюлозе, ацетобутирату целлюлозы и этилцеллюлозе. Испытания показали, что с увеличением т-ры отливаемого материала ударная вязкость его повышается, а предел прочности при растяжении уменьшается. Установлено также, что изменение т-ры задней части цилиндра при сохранении неизменной т-ры в передней части цилиндра не вызывает изменения свойств отлитого материала. Поэтому т-ру задней части цилиндра варьируют в зависимости от кол-ва материала, которое необходимо пластицировать. Если вес отливки приближается к заливочной мощности литьевой машины, то т-ра задней части цилиндра должна быть возможно более высокой. Внутренние напряжения в этилцеллюлозе, отливаемой при низких т-рах, столь велики, что поверхность ее может легко сниматься (нажатием ногтя или трением суконкой). Поэтому этилцеллюлозу следует отливать при возможно более высоких т-рах. Т-ра цилиндра для литья ацетилцеллюлозы и ацетобутирата целлюлозы также должна быть возможно выше, лишь бы она не вызвала изменения цвета пластика. Это обеспечивает миним. кол-во разводов (линий течения) на изделии и хороший спай. Следует учесть, что длительное пребывание эфиров целлюлозы при 232° и выше приводит к их обугливанию. Т-ра прессформы также должна быть возможно выше, но так, чтобы не было прилипания изделий к стенкам прессформ, не было слишком большой усадки и чрезмерного удлинения цикла. Ее можно в качестве первого приближения принять равной 55—60°. Порошок, поступающий в литьевую машину, не должен содержать более 0,5% влаги, поэтому обычно он нуждается в предварительной сушке. В сушилках с циркуляцией воздуха при 70° сушка длится 2—4 часа. Е. Хургин

13494. Определение давления пластмассы в литьевой машине. Челобов Н. Д., Осипова М. П., Хим. пром-сть, 1954, № 8, 477—479

Описана методика определения давления пластмассы в материальном цилиндре литьевой машины и в оформляющей полости литьевой формы в момент ее заполнения при помощи стальных закаленных мембран и тензодатчиков сопротивления, наклеенных на мембраны. С. Перлин

13495. Литье виниловых пластиков под давлением. Гарвин (Vinyls. Injection molding. Garvin G. S.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1 A, 82—84 (англ.)

Обзор. Библ. 9 назв. Е. Х.

13496. Литье политрифторхлорэтилена под давлением. Джупа (Polytrifluorochloroethylene. Jupa J. A.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1A, 78—79, 81—82 (англ.)

Обзор. Библ. 5 назв. Е. Х.

13497. Литье найлона под давлением. Паджи (Nylon. Injection molding. Paggi L.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1A , 67—68, 70—73 (англ.)

Обзор. Библ. 11 назв. Е. Х.

13498. Слоистые пластики. Кларк (Laminates. Clark George H.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1A, 696, 698, 700, 702, 707—709, 712 (англ.)

Обзор физ., электрич., термич. и хим. свойств слоистых пластиков, их промышленного произ-ва при высоком и низком давлениях, а также новых областей применения. Библ. 12 назв. С. Иоффе

13499. Стеклопластики. Галлагер (Fiberglas reinforced plastics. Gallagher W. C.), Austral. Plastics, 1955, **11**, № 119, 33 (англ.)

Описаны способы формования стеклопластиков на основе полиэфирных смол. С. И.

13500. Формование и конструирование стеклопластиков. Брокмёллер (Formgebung und Konstruktion bei glasfaserverstärkten Kunststoffen. Brockmöller Fritz), Kunststoffe, 1954, **44**, № 10, 475—477 (нем.)

Описаны преимущества стеклопластиков (I) и их применение. Возможность изменения свойств I в широких пределах создается благодаря применению различных видов армирующих стекловолокнистых материалов (непрерывного и штапельного волокна, стекломатов, ровницы); при этом наибольшее значение имеют соотношения стекла и связующего и ориентация стекловолокна в I. Когда требуется высокая прочность на разрыв или на сжатие, то большинство волокон располагают в продольном направлении; в случае работы на кручение или сдвиг следует волокна располагать по диагонали; в трубах, находящихся под внутренним давлением, лишь небольшую часть волокон располагают в продольном направлении, остальную же их часть — в поперечном направлении, в изделиях, которые подвергаются равномерным нагрузкам, волокна можно располагать беспорядочно. Предел прочности на разрыв у I с продольным расположением волокон составляет ~8000 *кГ/см²*, а с перпендикулярным направлением составляет всего несколько сот *кГ/см²*; при расположении волокон под углом 90° прочность I в каждом направлении составляет ~4000 *кГ/см²*; при угле в 45° к каждому из предыдущих направлений прочность не превышает 2000 *кГ/см²*; при равномерном распределении волокон по всем направлениям прочность составляет 2500—3000 *кГ/см²*. Даны кривые, показывающие предел прочности на разрыв и удлинение стеклянных волокон в зависимости от их диаметра. В качестве исход-

ных данных для конструирования приведена наблица сравнительных физ.-мех. показателей: а) I, изготовленных из стеклянной ровницы, стеклоткани и стекломатов на основе полиэфирной смолы; б) чистой полиэфирной смолы; в) конструкционной стали и г) алюминиевых сплавов. Даны соображения о креплении металлич. деталей при формовании I и о получении достаточно жестких легких конструкций с применением заполнителей (поропластов на основе изоцианатов и др.). С. Иофе

13501. Механические свойства стеклопластиков на основе полиэфирных смол. Уилкокс (Mechanical properties of polyester-glass. Willcocks C. H.), Motor Body, 1955, 155, № 4, 24, 26 (англ.)

В результате исследования стеклопластиков (I), изготовленных на шести видах полиэфирных смол, установлено, что при повышении т-ры прочность на сжатие и изгиб снижается в большей степени, чем прочность на растяжение; влияние т-ры сказывается больше на прочности, чем на модуле упругости. Данные напряжение—разрыв для шести типов I показывают, что прочность при длительном испытании значительно меньше прочности при кратковременной нагрузке; в присутствии воды результаты длительных испытаний снижаются еще больше. Для конструкционных целей (особенно для труб, испытывающих длительное напряжение при воздействии воды) имеют практич. значение испытания под нагрузкой (на разрыв) при выдерживании в воде с т-рой 23° в течение 1000 час. Влияние времени, т-ры и окружающей среды на прочность I выражается в том, что сопротивление изгибу уменьшается: при удлинении времени напряжения, при повышении т-ры и в присутствии воды. Кривые напряжения — время для указанных I обнаруживают тенденцию к выравниванию при периодах испытания до 1000 час.; экстраполяция этих данных для более длительных периодов является рискованной. Описанный метод исследования применяется также для оценки прочности I, изготовляемых на основе фенольных, эпоксидных и силиконовых смол. С. Иофе

13502. Получение труб и профилированных стержней путем намотки стеклянных нитей, пропитанных полиэфирной смолой. Тавьер (Le tissage direct des tubes et poutres creuses en résines polyesters stratifiées. Tavière J.-A.), Ind. plast. mod., 1955, 7, № 10, 34—36 (франц.)

Предлагается способ получения труб и профилированных стержней путем непрерывной намотки продольных и перекрестных пропитанных смолой нитей на круглую или прямоугольную оправку диам. 40—60 *мм*, намотка производится с большого числа катушек на оплеточной машине. Преимущества этого способа заключаются в бо́льшей однородности величины механич. показателей изделий; возможности регулирования в заданных пределах соотношения смолы, армирующего материала и наполнителя; повышение постоянства показателей (97% для труб и полых изделий, 69% для соединений и сплошных изделий). С. Иофе

13503. Искусственные смолы для контактного прессования. Пьянтанида (Le resine articficiali di contatto. Piantanida Cesare), Riv. ingegneria, 1954, 4, № 12, 1485—1487 (итал.)

Кратко описаны методы получения полиэфирных смол, свойства и применение стеклопластиков на их основе, допускающих формование при контактном давлении. Л. Песин

13504. Применение ненасыщенных полиэфирных смол, в частности для производства крупногабаритных изделий. Паркин (Die Anwendung ungesättigter Polyesterharze unter besonderer Berücksichtigung der Verarbeitung mit einteiligen Formen. Parkyn Brian S.), Kunststoffe, 1954, 44, № 10, 439—443 (нем.)

Описано произ-во крупногабаритных изделий (частей самолетов, лодок, труб и др.) из стеклопластиков на основе полиэфирных смол. С. Иофе

13505. Пенопласты на основе полиуретанов. Берни (I poliuretani espansi. Berni E.), Materie plast., 1956, 22, № 3, 180—183 (итал.)

Обзор методов получения, свойств и применения жестких и эластичных пенопластов на основе полиуретанов. Л. П.

13506. Пористый полистирол. Йосимура (膨脹性ポリスチレン. 吉村好道), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 3, 18—22 (япон.)

Описаны основные свойства полистирола и методы изготовления поропластов. Приведены физ.-мех. свойства пористого полистирола. В. Иоффе

13507. Адгезия полимеров к целлюлозе. Мак-Ларен (Adgesion of polymers to cellulose. McLaren A. D.), Mod. Plast, 1954, 31, № 11, 114, 116, 181 (англ.)

Величина адгезии (А) изовязких полимеров к целлюлозе (целлофановая пленка) — функция содержания полярных групп в молекуле полимера и, в частности, при наличии в молекуле COOH-групп, $A = к(COOH)^n$, где $n = 0{,}5—0{,}7$. Величина А тем больше, чем меньше т-ра липкости(ТЛ) (ТЛ определяется как миним. т-ра, при которой склеиваются две целлофановые пленки, покрытые слоем испытуемого полимера под давл. 1,4 *кГ/см²*, приложенным в течение 2 сек.). У полибутилметакрилата с ТЛ 80° величина А в *г/см* ширины склейки равна 58, у полипропилметакрилата с ТЛ 90°, А=18, полиизопропилметакрилата с ТЛ 105° А=8, полиизобутилметакрилата с ТЛ 105° А=2; у сополимеров винилхлорид — этилен (82—18) с ТЛ 25° А = 216, с ТЛ 55° — А = 86. Л. Песин

13508. Синтетические продукты в приготовлении клеев. Состав, свойства, применение. Ремон (Les produits de synthèse dans la préparation des colles et adhésifs. Composition — Propriétes — Emplois. Remond J.), Rev. prod. chim., 1954, 57, № 1208, 469—472 (франц.)

Приведены основные типы синтетич. клеев на основе термопластичных и термореактивных смол, эфиров целлюлозы, НК и СК и указаны склеиваемые ими материалы. Рассмотрена природа сил адгезии и обсуждены основные правила склейки. Л. Песин

13509. Термореактивные клеи. — (Thermosetting adhesives.—), Rubber Age and Synth., 1953, 34, № 4, 161—162 (англ.)

Описаны основные типы термореактивных клеев на основе фенолформальдегидных, резорцинформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол, а также области их применения. И. Рез

13510. Новый смоляной клей. Романов Н. Т., Гриншпун С. Д., Деревообрабат. пром-сть, 1955, № 7, 3—5

Разработаны рецептура и технология холодно-полимеризующегося клея ЦНИИМОД-1 (I), исходными компонентами которого являются фенолформальдегидная смола марки ЦНИИМОД и керосиновый контакт ГОСТ 463—52. Клей I содержит 2,0—3% свободного фенола и полимеризуется при 20°. Он водо-, бензо-, маслостоек и грибоустойчив. Клей I образует эластичную клеевую пленку (что увеличивает срок службы деревообрабатывающего инструмента) и, будучи прозрачным, дает клеевую фугу практически незаметной. Н. Левкина

13511. Виниловые полимеризаты. Краузе (Die Vinylpolymerisate. Krause Anneliese), Elektrotechn. Z., 1955, B7, № 10, 349—354 (нем.)

Обзор виниловых полимеров, применяемых в произ-ве электрооборудования в качестве электроизоляцион-

ных и конструктивных материалов. Приведена таблица физ.-мех. и электрич. свойств. Библ. 12 назв.
С. Шишкин

13512. Новые машины для переработки пластмасс. II. Хираи (最近のプラスチックス・成型機械・II. 平井式) »プラスチックス» Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 11, 29—35 (япон.)

Описаны новые экструзионные литьевые машины, а также машины для формования, каландрования и распыления через пламя. См. также РЖХим, 1956, 14378.
В. Иоффе

13513. Каландры. Браун (Machines de calandrage. Brown Joseph), Ind. plast. mod., 1954, 6, № 7, 27—28 (франц.)

Дискуссия. См. РЖХим, 1956, 59692. Н. Л.

13514. Практические указания по конструированию прессформ для прямого и литьевого прессования. Части 1, 2. Батлер (Practical do's and don'ts in tool design. Part 1. Compression tools. Part 2. Transfer tools. Butler J.), Trans. and J. Plast. Inst., 1955, 23, № 53, 173—218 (англ.)

13515. Модельный гравировальный станок типа «KF», выпускаемый компанией Deckel. Камбэ (倣い型彫盤.デッケル型式 KF. 神戸壽 -) »プラスチックス» Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 6, 48—50 (япон.)

Описан гравировальный станок типа «KF», применяемый для гравировки пластмассовых изделий (корпусов радиоприемников, деталей пишущих машин и т. д.).
В. Иоффе

13516. Металлизация пластмасс. Абрахамсон (Metallisering av plast. Abrahamson C. H.), Plastvärlden, 1955, 5, № 4, 59—62, 64 (швед.)

Описаны методы металлизации пластмасс. Л. П.

13517. Покрытия пластмасс под вакуумом. Хаяси (プラスチックスへの真空蒸着法・林主税) »プラスチックス», Пурасутиккусу, Japan. Plastics, 1954, 5, № 4, 34—38 (япон.)

Обзор. Библ. 10 назв. В. И.

13518. Применение форм, полученных электрогальванически методом в производстве декоративных пластиков. Чаттертон (The use of electroformed molds in decoratingl pastics. Chatterton Frank), Canad. Plastics, 1955, July, 28—30, 48 (англ.)

Дана технология нанесения декоративных эффектов на полиэтилен при помощи электрогальванич. покрытий.
Л. П.

13519. Обработка полиэтилена для улучшения его восприимчивости к краскам (печатанию). Эрвинг (Treatment of polyethylene to improve ink receptivity. Irving Ted), Paper, Film and Foil Converter, 1955, 29, № 6, 28—29, 58 (англ.)

Обзор методов (хлорирование, окисление, односторонняя термич. обработка, ВЧ-обработка). Л. Песин

13520 К. Фенольные смолы. Изд. 2. Уайтхаус, Притчетт (Phenolic resins. 2nd rev. ed. Whitehouse Arthur Arnold Keer, Pritchett Eric George Kemp. London, Plastics Inst., 1955, 108 pp., ill.) (англ.)

13521 Д. Температуропроводность, удельная теплоемкость и теплопроводность системы полистирол—клофен. К вопросу о пластификации. Пурукер (Temperaturleitfähigkeit, spezifische Wärme und Wärmeleitfähigkeit des Systems Polystyrol — Clophen. Ein Beitr. zum. Problem d. Weichmachg. Purucker Susanne, geb. Nens—Diss., F. f. allg. Ingenieurwiss., T. U. Berlin, 1954, 73, Bl., ill.), Dtsch. Nationalbibliogr, 1955, № 19 (нем.)

13522 П. Конверсия олефинов с помощью окисей месталлов группы VIa и реакционноспособных боргидридов металлов. Филд, Феллер (Olefin conversion with group 6a metal oxides and reactive metal borohydrides. Field Edmund, Feller Morris) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2728758, 27.12.55

Твердые в нормальных условиях углеводороды получают контактированием этилена при 75—325° с боргидридом металла, способным реагировать с водой при указанной т-ре полимеризации с выделением H_2, и окисью металла группы VIa периодической системы.
Я. Кантор

13523 П. Смолы из продуктов пиролиза углеводородов. Уодсуэрт (Synthetic resins from hydrocarbon pyrolysis products. Wadsworth Francis T.) [Pan American Refining Corp.]. Пат. США 2712538, 5.07.55

Для получения углеводородных смол газ, содержащий углеводороды, имеющие $\geqslant 2$ атомов С в молекуле, подвергают пиролизу при 705°, продукты пиролиза охлаждают, отделяют газообразную фазу и сжимают ее при давл. 24,5 *атм*. Конденсируемые углеводороды абсорбируют при этом давлении легким маслом, полученный р-р разгоняют и выделяют соединения, содержащие в молекуле $\leqslant 6$ атомов С. Оставшиеся высоко ненасыщ. соединения, не содержащие в основном в-в с сопряженными двойными связями, подвергают каталитич. полимеризации. Отличие способа состоит в том, что процесс полимеризации проводят в присутствии 0,5—5 вес. % BF_3 при 150—343°. Катализатор и легкокипящие примеси удаляют из полимера при этой же т-ре. Получаемая смола имеет йодное число $\leqslant 80$ и цвет (по Barret) <5.
Б. Киселев

13524 П. Обработка полиизобутилена (Curing of polyisobutylene) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 726758, 23.03.55

Доп. к англ. пат. 725905 (РЖХим, 1956, 37550). Полиизобутилен отверждают при нагревании с $\geqslant 0,5\%$ S, 2—7% перекиси *трет*-бутила и 2—10% поли-*n*-нитрозобензола, *n*-динитрозобензола или хинондиоксима. При включении в смесь наполнителей, напр. сажи, глины или диатомита, получают продукт с повышенными модулем и прочностью на разрыв.
З. Нудельман

13525 П. Получение однородных растворов и смесей из высокополимерного поливинилхлорида. Длаб (Způsob přípravy stejnorodých roztoků a směsí z vysoce polymerisovaného polyvinylchloridu. Dlab Jan), Чехосл. пат. 83078, 1. 09. 54

Однородные р-ры и смеси высокополимерного поливинилхлорида (I), поливинилиденхлорида (II) и их сополимеров с хлорированным или гидрохлорированным НК или СК получают растворением последних в ароматич. р-рителе (напр., в бзл., его гомологах, или Cl-замещ. продуктах) и смешением р-ра с I, II или их сополимерами. В 200 ч. технич. бзл. растворяют 50 ч. хлоркаучука и добавляют к р-ру 150 ч. I, нерастворимого в ацетоне. После 45 мин. перемешивания I растворяется и образует однородный р-р, пригодный для покрытий, в качестве клея и т. д. После отгонки бзл. получают однородную массу, имеющую термопластичные свойства, в которую можно добавлять пластификаторы, наполнители, красители или ароматич. вещества.
Ю. Васильев

13526 П. Способ получения продуктов полимеризации. Швейтцер, Кверфурт (Verfahren zur Herstellung von Polymerisationsprodukten. Schweitzer Otto, Querfurth Wilhelm) [Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 928734, 10.06.55

Способ получения полимеров, применяемых в произв-ве зубных протезов, заключается в полимеризации ор-

ганич. виниловых соединений (метилметакрилата, эфиров акриловой к-ты, диаллилфталата) в присутствии третичных аминов и перекисных соединений. Отличие способа состоит в том, что применяемый в качестве ускорителя полимеризации третичный амин (напр., фенилэтилдибутиламин) имеет ⩾ 1 атома H, замещенного на фенилэтильную группу, у атома N. Перекисное соединение (напр., перекись бензоила) имеет ⩾1 атома H, замещенного на электроотрицательные атомы (Cl, Br или нитрогруппой). Кроме перекиси хлорбензоила может быть также использована перекись бензоила, активированная замещением атома H в фенильном остатке на изопропильную группу. Перекисный инициатор рекомендуется применять в порошкообразной форме для лучшего смешения с порошкообразным полиметилметакрилатом. Паста для изготовления зубных протезов, кроме вышеуказанных в-в, содержит пигмент, наполнитель и мономерный метилметакрилат. Б. Киселев

13527 П. Способ получения поливинилбензалей и поливинилнафталей. Ланц, Скофилд (Verfahren zur Herstellung von Polyvinylbenzalen und -naphthalen. Lantz Louis Amedee, Schofield Arthur) [The Calico Printers Association Ltd]. Пат. ФРГ 928323, 31.05.55

Для получения поливинилбензалей и поливинилнафталей ароматич. альдегид бензольного или нафталинового ряда, не содержащий заместителей, способствующих растворению его в воде, диспергируют в водн. р-ре поливинилового спирта (I) с конц-ией 1—10% и выдерживают при 1—80° и pH 0,5—2,6. Молекулярное отношение альдегида к I составляет 0,1—0,8 : 1. При использовании I, почти не содержащего ацетильных групп, в процессе р-ции ацеталируют ⩾30% OH-групп; если же для р-ции применяют I, содержащий ⩽20% ацетильных групп, ацеталирование проводят до замещения 20—60% OH-групп. Можно также использовать I частично ацеталированный алифатич. альдегидом, причем в получающемся конечном продукте ⩽50% OH-групп связано с алифатич. альдегидом, 20—70% OH-групп — с ароматич. альдегидом, а общее число ацеталированных OH-групп составляет 30—75%. Аналогично, конечный продукт может содержать ⩽20% ацетальных групп, ⩽30% OH-групп, связанных с алифатич. альдегидом, и 15—60% OH-групп, связанных с ароматич. альдегидом. Общее число ацеталированных OH-групп в этом случае составляет 20—60%. Р-цию можно проводить в присутствии эмульгаторов или вводить готовую эмульсию альдегида в р-р I. Напр., р-р 43 *г* I, содержащего 5% ацетильных групп, и 1,7 *г* H_2SO_4 в 812 *мл* воды добавляют к эмульсии 41 *г* бензальдегида в 95 *г* 2%-ного р-ра диоктилсульфосукцината Na, перемешивают (1100 об/мин.) 1 час. при 60—70°, отфильтровывают продукт, промывают разб. NH_3 и сушат. Поливинилбензаль содержит 48,5% незамещ. OH-групп и имеет дисперсность⩽7 μ (70% частиц имеют размеры ∼3μ). З. Зазулина

13528 П. Цианалкоксиалкильные эфиры акриловой кислоты и полимеры. Батлер (Cyano ether-esters of acrylic acid and polymers. Butler John Mann) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2720512, 11.10.55

Патентуются соединения ф-лы $CH_2 = CHCOOCH_2$-$(CH_2)n$ $CH_2OCH_2CH_2CN$, где n = 1 или 2. Я. К.

13529 П. Способ получения полимеров N-винилкарбазола. Фикенчер, Фриккер (Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten des N-Vinylcarbasols. Fikenscher Hans, Fricker Rolf) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 936421, 15.12.55

Способ отличается тем, что в качестве основного инициатора полимеризации применяют перекись *трет*-бутила, а в качестве дополнительного инициатора — азосоединение, распадающееся при нагревании с образованием радикалов; полимеризация происходит в отсутствие воздуха. Расплавленный N-винилкарбазол тщательно перемешивают с 0,02% перекиси *трет*-бутила и 0,1% нитрила азо-*бис*-(изомасляной) к-ты, реакционный сосуд продувают N_2 и полимеризуют смесь при 80°. Р-ция протекает с энергичным выделением тепла. По окончании р-ции сосуд выдерживают при 160° (снаружи) в течение 5 час. Полимер имеет характеристическую вязкость 80—90, т. размягч. >200° и содержит <1% мономера. М. Альбам

13530 П. Способ получения сополимеров. Ни (Verfahren zur Herstellung von Kopolymerisationsprodukten. Nie Willem Leendert Johannes de) (N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij). Пат. ФРГ 929876, 4.07.55

Способ получения сополимеров винилгалогенидов с винилиденгалогенидами и с акриловыми и (или) метакриловыми соединениями (напр., акрилатами или метакрилатами) отличается тем, что полимеризующаяся смесь содержит такое кол-во акриловых или метакриловых соединений, что их кол-во в сополимере составляет <20 вес.%, напр., 5—10 вес. %. В частности, винилиденхлорид, метилакрилат и винилхлорид полимеризуют в соотношении 86 : 4 : 10. В автоклав с мешалкой из нержавеющей стали емк. 10 *л* вводят (в *г*): 5000 воды, 40 30%-ного р-ра H_2O_2, 140 цетилсульфата Na и 10 4 н. H_2SO_4, устанавливая pH 4,8. При 43° в автоклав вводят смесь 625 *г* винилиденхлорида, 500 *г* винилхлорида и 125 *г* метилакрилата. Полимеризация заканчивается через ∼17 час. После коагуляции (вымораживанием), промывки и сушки образуется высокоэластичный сополимер, хорошо растворимый в сложных эфирах, кетонах и ароматич. углеводородах. При выпаривании высоковязкого р-ра образуются мягкие, но механически прочные пленки, не требующие пластификаторов и имеющие хорошую адгезию к металлу, дереву и особенно к алюминиевым сплавам. М. Альбам

13531 П. Материал для хирургических или зубных протезов и пломб (Material for surgical or dental protheses and for dental repairs) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 714652, 1.09.54

Смесь мономера (метилметакрилата) и сополимера винилхлорида (I) и (или) 1,1-дихлорэтена с одним или несколькими виниловыми соединениями (стиролом, винилацетатом, акрилатом, метакрилатом или эфиром малеиновой или фумаровой к-ты) с K_{w}⩾65 полимеризуют в присутствии катализатора (перекиси бензоила) после формования под давлением при повышенной т-ре. Описано получение: 1) сополимеров I, метилмалеината и этилмалеината сополимеризацией смеси мономеров в водн. эмульсии в присутствии Na-соли оксиоктадекансульфокислоты в качестве эмульгатора, 2) сополимеров метилакрилата и I с использованием в качестве эмульгатора парафиновой фракции (т. кип. 185—220°), подвергшейся последовательному сульфохлорированию и омылению, 3) сополимера I и метилакрилата с тем же эмульгатором и смесью оксиоктадекансульфината и H_2SO_4 в качестве катализатора. Я. Кантор

13532 П. Сополимеры винилиденцианида и алкилметакрилатов. Фолт (Copolymers of vinylidene cyanide gith alkyl methacrylates. Folt Vernon L.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 509259, 18.01.55

Способ получения сополимера состоит в том, что смесь, содержащую 20—90 мол.% винилиденцианида, алкилметакрилат и перекисный инициатор (напр., 0,01—2 вес. % перекиси *o,o'*-дихлорбензоила), нагревают при 20—80° до завершения полимеризации. Образующийся сополимер имеет структуру—M_1—M_2 $(M_1 — M_2)_x$— M_1— —M_2—, где M_1 — звено винилиденцианида, M_2 — звено алкилметакрилата и x—многозначное число. Применяе-

мый винилиденцианид является жидким при $\sim 20°$, кристаллич. в-вом при 0° (чистый имеет т. пл. 9,0—9,7°), и в контакте с водой при $\sim 20°$ мгновенно полимеризуется, образуя твердый, не растворимый в воде полимер. Ю. Васильев

13533 П. Способ получения полиэфирных смол (Verfahren zur Herstellung von esterartigen Harzen) [Reichhold Chemie A. G.]. Пат. ФРГ 923700, 21. 02. 55

Для получения смол малеиновую к-ту или ее ангидрид конденсируют при т-ре $< 200°$ с многоатомным спиртом (глицерином) до получения продукта с кислотным числом < 50, который постепенно вносят в расплавленную канифоль, и завершают этерификацию при т-ре $\leqslant 250°$. Спирт берется в р-цию в кол-ве по крайней мере эквивалентном по отношению к сумме к-т, а канифоль — в значительном избытке против к-ты. Первую фазу р-ции проводят в стеклянной или эмалированной аппаратуре, вторую фазу — в аппаратуре из нержавеющей стали, никеля или алюминия. По этому способу получают светлые, твердые и высокоплавкие смолы. Так, 90 ч. малеинового ангидгида и 150 ч. 98%-ного глицерина нагревают в эмалированном реакторе при 170—180 до снижения кислотного числа < 50, после чего вязкий продукт (лучше в горячем состоянии) вносят постепенно при 180° в расплавленную канифоль, находящуюся в реакторе из нержавеющей стали, никеля или алюминия, повышают т-ру до 240° и нагревают при этой т-ре без доступа воздуха до снижения кислотного числа < 35. Р-ция ускоряется при пониженном давлении и (или) при пропускании медленного тока индифферентного газа. Т-ра во второй фазе может быть $> 240°$, но $\leqslant 265°$; при более высокой т-ре смола темнеет. Полученная светлая смола имеет т. пл. 115—125° (в капилляре). Я. Кантор

13534 П. Способ отверждения полиэфирных смол в резиновых формах. Фринер (Process of curing a polyester resin in a rubber mold. Phreaner Ellis H.) [H. Calvin White]. Пат. США 2720004, 11.10.55

Способ формования и отверждения полиэфирных смол в резиновых формах, отверждение которых ингибируется антиоксидантами, присутствующими в резине, отличается тем, что изделия из полиэфирной смолы отверждают в формах из вулканизованного полихлорпрена, сополимера бутадиена и акрилонитрила или стирола или из резины на основе хлорированного сополимера бутадиена и акрилонитрила. Материал формы содержит равномерно распределенные окисляющие в-ва, которые проявляют свои свойства также и на поверхности раздела между формой и изделием. Б. Киселев

13535 П. Способ получения жидких фенолальдегидных смол. Хессен (Verfahren zur Herstellung von flüssigen Phenolaldehydkondensationsprodukten. Hessen Richard) [Süd-West-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 928557, 2.06.55

Непрерывный способ получения жидких фенолальдегидных смол отличается тем, что реакционная смесь после прохождения через зону р-ции сразу же (лучше под давлением) охлаждается без значительного испарения. При проведении р-ции в обогреваемом змеевике смесь при выходе из змеевика мгновенно охлаждают, напр., разделяя ее на несколько отдельно охлаждаемых мелких потоков (в трубчатом холодильнике), после чего отдельные потоки вновь соединяют и направляют в змеевик для полного охлаждения. Давление в холодильном агрегате может быть несколько ниже или несколько выше, чем в зоне р-ции, но не намного, чтобы при охлаждении не было резкого спада давления. Приведена схема установки. М. Альбам

13536 П. Получение пресскомпозиций из искусственных смол на основе мочевины. Хессен (Verfahren zur Herstellung von Harnstoffharzpreß mischungen. Hessen Richard) [Süd-West-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 923165, 3.02.55

Гидрофобные продукты конденсации мочевины, ее производных или их смесей с формальдегидом получают обычным способом и отделяют водн. слой. После старения в присутствии возможно малых кол-в воды смолу растворяют при нагревании с добавлением мочевины, ее производных или их смесей и (или) CH_2O, пропитывают теплым р-ром порошкообразный, волокнистый или слоистый наполнитель, отделяют выделившуюся воду и высушивают массу. Напр., смесь (в вес. ч.): 50 мочевины, 64 тиомочевины, 285 35%-ного CH_2O и 0,5 безводн. Na_2CO_3 конденсируют в течение 115 мин. до образования выпадающей на холоду смолы. После охлаждения и стояния в течение нескольких часов отделяют воду от выделившейся вязкой гидрофобной смолы. Через 3 дня 100 вес. ч. полученной смолы растворяют при 70° в смеси (в вес. ч.): 100 воды, 75 37%-ного CH_2O, 21 мочевины и 9 тиомочевины, к р-ру добавляют 100 вес. ч. древесной муки или волокнистого в-ва и перемешивают при 70°. Композицию охлаждают, отжимают воду, подсушивают на воздухе при $\sim 20°$ или в сушильном шкафу при 60—100° и измельчают. Продукт перерабатывают при 140—160° под давлением. Ю. Васильев

13537 П. Модифицированные аминоальдегидные смолы (Modified amine-aldehyde resins) [Ciba A. -G.]. Австрал. пат. 164479, 18.08.55

Амидоподобные полимеризующиеся продукты получают при р-ции: а) продукта конденсации CH_2O и аминотриазина типа мочевины, содержащего не менее одной свободной или этерифицированной низшим спиртом метилольной группы; б) нитрила или амида ненасыщ. полимеризующейся к-ты; в) соединения, содержащего по крайней мере один активный атом Н и способного присоединяться к двойным связям ненасыщ. соединений. Получаемый при р-ции продукт имеет по меньшей мере одну двойную связь, по которой в дальнейшем протекает полимеризация. Ю. Васильев

13538 П. Получение пластических масс. Д'Алельо (Verfahren zur Herstellung von Kunstmassen. D'Alelio Gaetano F.) [Allgemeine Elektricitäts-Ges]. Пат. ФРГ 928976, 16.06.55

Пластические массы получают из CH_2-содержащего соединения (CH_2O, диметилолмочевины, триметилолмеламина) и аралкилсульфамида, имеющего по крайней мере 1 атом Н, связанный с атомом N сульфамидной группы (напр., бензилсульфамид). 170 ч. бензилсульфамида и 90 ч. 37,1%-ного водн. р-ра CH_2O смешивают и кипятят 3 часа. Образовавшийся сироп обезвоживают и получают бесцветную, термореактивную смолу, пригодную для изготовления прессматериалов, клеев и покрытий. Ю. Васильев

13539 П. Способ получения продуктов конденсации из эфиров карбаминовой кислоты и альдегидов. Кёлер (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Carbamidsäureestern und Aldehyden. Köhler Franz) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 928251, 26.05.55

Отличие способа состоит в том, что моно-, ди-или полиэфиры карбаминовой к-ты, подвергают р-ции с акролеином или его α-замещ. производными при нагревании в присутствии нейтр. или основных катализаторов с последующей обработкой кислыми катализаторами. Продукты р-ции применяют в качестве пластификаторов, для получения клеев, лаков, пресскомпозиций, а также в текстильной, кожевенной, бумажной и металлургич. пром-сти. 220 ч. этилового эфира карбаминовой к-ты и 30 ч. сульфомочевины смешивают с 140 ч. акролеина; при стоянии в течение нескольких часов при $\sim 20°$ образуется липкая, прозрачная, бесцветная смола, содер-

жащая кристаллич. включения, которые после нагревания до 150—200° также превращаются в смолу, М. Альбам

13540 П. **Способ получения плавких высокополимерных линейных полиамидов. Шлак** (Verfahren zur Herstellung von schmelzbaren hochpolymeren, linearen Polyamiden. Schlack Paul) [Farbwerke Hoechst A. G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 929933, 7.07.55

Способ получения легко формуемых полиамидов состоит в том, что высокомолекулярные линейные полиамиды смешивают в любом соотношении с мономерами (в частности, с полимеризующимися лактамами), способными образовать полиамиды, или с низкомолекулярными полиамидами и нагревают смесь, также в присутствии катализаторов и р-рителей (напр., фенолов), до получения гомог. смолы, пригодной для формования. Сплавляемый высокомолекулярный полиамид может содержать наполнитель, матирующие в-ва и другие добавки. 25 ч. высокомолекулярного полиамида из ε-капролактама, в виде стружки или обрезков растворяют в 75 ч. ε-капролактама, содержащего 0,5% хлоргидрата ε-аминокапроновой к-ты и 0,02 моля воды на 1 моль лактама, и р-р нагревают сначала 24 часа при 250° в закрытом сосуде в атмосфере N_2 и затем 12 час. при 255° (также без доступа воздуха) и атмосферном давлении. Продукт р-ции обладает хорошей формуемостью и образует волокно с прочностью ~4,5 *г/денье*. Я. Кантор

13541 П. **Полиимиды пиромеллитовой кислоты. Эдуардс, Робинсон** (Polyimides of pyromellitic acid. Edwards Walter M., Robinson Ivan Maxwell) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2710853, 14.06.55

Патентуется полипиромеллитимид из нонаметилендиамина, 4,4-диметилгептаметилендиамина или 3-метилгептаметилендиамина, пленки которого толщиной 0,075—0,175 *мм* могут быть согнуты под углом 180°, сложены, снова согнуты под углом 360° и сложены вдоль первоначальной линии перегиба, не разрушаются при испытании указанным методом после нагревания полипиромеллитимида при 360° в токе N_2 в течение 20 мин. Полимер имеет вязкость $\leqslant 7 \cdot 10^6$ *пуаз* при 360°, сопротивление срезу $\leqslant 2{,}8$ *кГ/см²* и т-ру стеклования >100°. Д. Кардашов

13542 П. **Усовершенствование материалов для конструкций из силоксановых пенопластов. Гофман** (Perfectionnement aux matériaux de construction multicellulaires en siloxane. Hoffman K.) [Dow Corning Corp.]. Франц. пат. 1073432, 24.09.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 2, 266 (франц.)]

Смола для пенопластов имеет звенья ф-лы $R_nSiO_{(4-n)/2}$, где R — CH_3 или C_6H_5, причем ⩾50% R составляют метильные группы. *n*—число от 1 до 1,5. А. Жданов

13543 П. **Производные полисилоксанов и их производство** (Produits dérivant de poly-siloxanes et leur fabrication) [Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1078333, 17.11.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 983 (франц.)]

Силоксаны, содержащие группы Si — H, обрабатывают (лучше в присутствии катализаторов и при повышенной т-ре) многоатомными спиртами или их функциональными производными, причем в реакционную смесь можно вводить соединения, обычно применяемые в произ-ве лаков, алифатич. или ароматич. многоосновные кислоты или их ангидриды. Эти в-ва могут быть сконденсированы с одним или обоими основными реагентами до, во время или после реакции. Я. Кантор

13544 П. **Модифицированные простые эфиры из целлюлозы и оксикислот** (Modified cellulose hydroxy acid ethers) [Johnson & Johnson]. Австрал. пат. 164936, 15.09.55

Патентуются полимеры, представляющие собой простые эфиры целлюлозы и гликолевой или оксипропионовой к-ты, имеющие поперечные сшивки, образовавшиеся в результате действия формальдегида или глиоксаля. Указанные простые эфиры имеют степень полимеризации, соответствующую вязкости 0,5%-ного (по весу) р-ра полимера в 0,5 н. NaOH при 25,5° не ниже 5,7 сек. (вязкость определяется в вискозиметрич. пипетке Оствальда-Фенске по методу ASTM D-445 № 300; 0,5 н. NaOH при той же т-ре в нулевой пипетке имеет вязкость 5,0 сек.). Полимеры применяют для про-из-ва пленок, волокна или для пропитки тканей. Я. Кантор

13545 П. **Процесс получения тиоуретанов целлюлозы. Аллевелт** (Process for producing cellulose thiourethanes. Allewelt Arthur L.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2705231, 29.03.55

Способ получения тиоуретанов целлюлозы, в которых, по крайней мере, один атом H амидной группы замещен на органич. радикал, состоит во взаимодействии ксантогената целлюлозы и металла I, II, IV или VIII группы периодич. системы, с первичным или вторичным амином, в смеси, содержащей указанное производное целлюлозы, амин и воду. Д. Кардашов

13546 П. **Способ получения аминолигнинофенольных смол. Гнюхтель** (Verfahren zur Herstellung von Lignin-Phenol-Aminharzen. Gnüchtel Alfred) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 4585, 3.09.54

Способ состоит в том, что в лигнинофенольные или лигнинофенолформальдегидные смолы в любой стадии конденсации (в последнем случае перед введением CH_2O) вводят ароматич. амины (анилин, нафтиламин), причем конденсацию лигнина со смесью фенола и амина проводят при ⩾150° в присутствии кислого катализатора. Так, смесь 150 ч. фенола и с 2 ч. конц. H_2SO_4 добавляют постепенно при 100° и непрерывном перемешивании к 150 ч. содержащего лигнин в-ва (сульфитный щелок или очищ. лигнинсульфокислота), после чего повышают т-ру до 170—175° с одновременной отгонкой реакционной воды, выдерживают смесь при этой т-ре 5 час. (отгонка остатков воды), добавляют 70 ч. анилина и охлаждают до 80°. 12 ч. полученного продукта смешивают постепенно (лучше при охлаждении) с 4 ч. 30%-ного CH_2O и завершают конденсацию при кипячении. Жидкая в горячем состоянии смола затвердевает при ~ 20° и дает, при обработке на вальцах с наполнителями и обычными агентами отверждения, пресс-композиции высокой водостойкости. Я. Кантор

13547 П. **Способ получения пластической массы из каменноугольного пека. Мёрле, Зейдлер, Бауэрфельд, Рихтер** (Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Steinkohlenteerpech. Moehrle Eduard, Seidler Christian, Bauerfeld Franz, Richter Friedrich) [Ges. für Teerverwertung m. b. H.). Пат. ФРГ 934014, 6.10.55

Для получения пластич. массы из каменноугольного пека и каменноугольной смолы брикетный пек сплавляют при перемешивании с антраценовыми остатками (сырым антраценом), взятыми в кол-ве ~ 10% от общей массы, и мягчителем (напр., антраценовым маслом) при возможном добавлении наполнителей (тонкой золы) до, во время или после сплавления. Полученные массы имеют широкий интервал между т-рой размягчения и т-рой хрупкости и применяются, напр., в качестве покрытий для толя, для гидроизоляции, для дорожных покрытий и т. д. Масса, полученная из 80% брикетного пека, 10% антраценового остатка и 10% антраценового масла имеет т. размягч. 38° и т-ру хрупкости—2°; ана-

логичная масса из 70% пека, 24% антраценового остатка и 6% антраценового масла с добавлением 30% золы имеет т. размягч. 84° и т-ру хрупкости 1°. М. Альбам

13548 П. Пластификаторы для азотсодержащих линейных полимеров. Тиниус (Weichmacher für stickstoffhaltige Linear-Polykondensate. Thinius Kurt). Пат. ГДР 8601, 18.11.54

Пластификатор для линейных азотсодержащих полимеров (полиамидов и полиуретанов) представляет собой продукт конденсации хлораля и лактамов и имеет ф-лу $CCl_3CH(OH)NHCO(CH_2)_n(CO)_mOR$, где R — спиртовой остаток, $m=0$ или 1, если $n=0$, или $m\geqslant1$, если $n=1$. Напр., 1 моль ε-капролактама смешивают с 1,5—2 молями хлоралгидрата, нагревают 30—90 мин. при 50—80°, продукт отмывают холодной водой и получают N-хлоралькапролактам (т. пл. 106—108°). 15—20%-ный р-р полиамида из гексаметилендиаминадипината и капролактама (60 : 40) растворяют в смеси, содержащей 80%-ный спирт и этиленхлоргидрин (65 : 15) с 25, 50 или 75% (от полимера) N-хлоралькапролактама. Пленки, отлитые из р-ра, имеют после 24 час. выдерживания при 25° и 65%-ной влажности прочность (при толщине 0,1—0,15 *мм*) 1,85—2,9 *кГ/мм²*, удлинение 966—1174%, обладают хорошей морозостойкостью (—16°) и светостойкостью. З. Зазулина

13549 П. Пластификаторы, растворители и желатинизаторы (Lösungs-, Weichmachungs- und Gelatinierungsmittel) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 931730, 16.08.55

В качестве р-рителей, пластификаторов и агентов желатинизации для продуктов полимеризации соединений, имеющих по крайней мере одну группу $CH_2=C$ (винилхлорид, винилалкиловые эфиры, виниламин, акриловая к-та, стирол, бутадиен, изопрен и др.), применяют эфиры двуосновных к-т (адипиновой, себациновой, дигликолевой, фталевой и др.) и циклоалифатич. и алифатич. спиртов (циклопентанола, циклогексанола); алифатич. спирты содержат 4—10 атомов С. Напр., 80 вес. ч. поливинилхлорида смешивают с 20 вес. ч. метилциклогексил-октилового эфира фталевой к-ты при 160° до получения гомогенной пластич. массы, обладающей эластичностью, морозостойкостью и хорошими изолирующими свойствами. Материал применяют для изготовления оболочек кабелей. Ю. Васильев

13550 П. Агенты набухания, вещества для желатинизации и пластификаторы. Вагнер, Биккель (Quellungs-,Gelatinierungs-und Weichmachungsmittel. Wagner Hans, Bickel Hans) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler und Continental Gummi-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 926326, 14.04.55

В качестве агентов набухания и пластификаторов для пористых высокомолекулярных в-в или формованных изделий применяют продукты хлорирования циклич. ацеталей двух- или многоатомных спиртов (напр., 1,2- или 1,3-пропиленгликоля, 1,3-бутиленгликоля, глицерина) и алифатич. альдегидов — форм-, ацет- или бутиральдегида; толуилового альдегида, фурфурола и т. д. 41 вес. ч. поливинилхлорида смешивают с 18 вес. ч. порообразователя и 41 вес. ч. хлорированного диэтилиденпентаэритрита (с содержанием Cl 35—60%). Полученную пасту применяют для изготовления пористых изделий, отличающихся хорошей твердостью, постоянством формы и негорючестью. М. Альбам

13551 П. Способ предотвращения появления хрупкости у линейных высокополимеров с повторяющимися CONH-группами в цепи. Хагедорн, Шмиц-Хиллебрехт (Verfahren zur Verhinderung det Versprödung von linearen Hochpolymeren mit ständig wiederkehrenden CONH-Gruppen in der Kette. Hagedorn Max, Schmitz-Hillebrecht Ernst) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 5326, 8.10.54

Для предотвращения появления хрупкости у полиамидов, полиуретанов и полимочевин под действием тепла или света к ним добавляют во время или после их получения при формовании в изделия 0,01—5% (лучше 0,01—1%) N-арилзамещенных вторичных ароматич. ди-или полиаминов (в частности, N, N'-дифенил-1,3- или -1,4-диаминобензол- N, N'- дифенил-2,7-диаминонафталин, N,N'-ди-β-нафтил-1,4-диаминобензол, N, N'-дифенил-9,10-диаминоантрацен, N, N'-дифенилбензидин и т. д.). К полимерам могут быть также добавлены пластификаторы, наполнители или антиоксиданты. Так, 100 ч. ε-капролактама, 4 ч. гексаметилендиаминадипината и 0,2 ч. N, N'-дифенил-1,4-диаминобензола сплавляют при ~200° и перемешивают в атмосфере CO_2 до получения однородного р-ра. После дальнейшего нагревания в течение 24 час. без доступа воздуха из полученного полимера отливают пленку толщиной 100—120 μ. Пленка становится хрупкой после 140 час. нагревания при 150°, тогда как аналогичная нестабилизированная пленка разрушается через 10 час. при 150°. Я. Кантор

13552 П. Поливинилиденхлоридные композиции. Сердинский, Гауинг, Уайли (Polymeric vinylidene chloride compositions. Serdynsky Eugene D., Gowing James S., Wiley Ralph M.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 505769, 14.09.54

Композиция, обладающая антистатич. эффектом, содержит полимер с преобладающим кол-вом винилиденхлорида и 0,5—5 вес. % (от полимера) пентаалкилтрифосфата или гексаалкилтетрафосфата, алкильная группа в которых (напр., *н*-C_4H_9) имеет 3—8 атомов С. Е. Мордкович

13553 П. Методы смешения и оборудование. Самлер (Blending method and apparatus. Samler Lee F.) [The National Plastic Products Co.]. Пат. США 2718471, 20.09.55

Способ пластификации мелкораздробленного материала заключается в том, что частицы термопластичного материала непрерывно суспензируют в быстро перемещающейся инертной газовой среде, постепенно распыляют в суспензии пластификатор, отделяют обработанные частицы от газовой среды и возвращают их в исходную массу термопластичного материала. Б. Киселев

13554 П. Производство сухих порошкообразных термопластичных композиций. Биксби (Production of dry powdery thermoplastic compositions. Bixby Willard F.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 509257, 18.01.55

Для произ-ва сыпучих порошкообразных композиций, на основе термопластичных полимеров и пластификаторов, инертный по отношению к полимеру газ нагревают до 93—171° и подают в вертикальную печь со скоростью ⩽ 30,5 *м/сек*, достаточной для удержания частиц полимера размером 10—300 меш во взвешенном состоянии в течение времени ⩽5 сек. В одном из участков печи в газовом потоке диспергируют влажную гомог. смесь полимера и пластификатора. При движении дисперсии полимер нагревается до 93—121°, абсорбирует основное кол-во пластификатора и собирается в приспособлении (циклоне), отделенном от участка, где вводится полимер. Собранный полимер выдерживают дополнительно при 93—121° до окончания абсорбции полимером пластификатора и охлаждают. Термопластичные полимеры (напр., поливинилхлорид), пригодные для произ-ва подобных порошкообразных композиций, получают из мономеров, содержащих одну группу $CH_2=C<$ и образующих линейные полимеры. Б. Киселев

13555 П. Термо- и дугостойкие изоляционные материалы (Temperature and arc resistant insulating materials) [General Electric Co.]. Англ. пат. 712228, 21.07.54

Изделия получают при прессовании термореактивной композиции из 2—3.5 ч. волокон хризотилового асбеста и 1 ч. конц. ортофосфорной к-ты. Изделие затем нагревают при 800—1000°. В качестве наполнителя может быть также использован циркон. Б. Киселев

13556 П. Композиция из пластмассы для производства химического оборудования. Исагирре-Тольса (Composición de materia plástica para manufactura de equipo quimico. Izaguirre Tolsa Enrique). Мексик. пат. 55550, 55551, 23.06.55

Композиции для изготовления коррозионно-стойкого хим. оборудования состоят из смеси фенольной (пат. 55550) или фурановой (пат. 55551) смолы с фенолсульфокислотой в качестве катализатора отверждения в процессе формования. Я. Кантор

13557 П. Получение диспергаторов. Вильсон, Дейвидсон (Dispersing agents and method of producing the same. Wilson Thomas L., Davidson John A.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 512030, 19.04.55

Полимерный эфир 2-этилгександиола-1,3 и сульфоянтарной к-ты, являющийся диспергатором, получают нагреванием 1 моля алкидной смолы (из малеиновой к-ты) с кислотным числом 40—50 и 0,7—1 моля (или 0,85—1 моля) бисульфита щел. металла. Алкидную смолу получают нагреванием полуэфира из 2-этилгександиола-1,3 и малеиновой к-ты. Ю. Васильев

13558 П. Производство изделий из минеральной ваты и связующих веществ (Production of moulded bodies from mineral wool and binding agents) [Grunzweig & Hartmann Ges]. Англ. пат. 704610, 24.02.54

Патентуется процесс изготовления пористых тепло- и звукоизоляционных листов из минер. шерсти или аналогичных материалов. Слой ватки определенной толщины проходит через ванну, где он пропитывается р-ром или эмульсией связующего или клея, напр., крахмала, производных целлюлозы, декстрина, жидкого стекла, битума, поливиниловой смолы, казеина фенол-, крезол- или мочевиноальдегидными смолами, затем материал проходит через конвейер, где производится отсос избытка связующего; пропитанная ватка подается в сушильную камеру, где она обрабатывается горячим воздухом. Полученная после отверждения смолы плита из пористого материала разрезается на отрезки требуемых размеров. По другому варианту вместо пропиточной ванны применяется пресс с вакуумным отсосом. Готовый материал может применяться в качестве многослойной изоляции для труб, покрываемой слоем гипса или другого материала. С. Иофе

13559 П. Способ формования пластической наружной обшивки. Додж (Method of forming plastic weather stripping and vindlaces. Dodge Howard M.) [The General Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2671041, 2.03.54

Для формования пластич. обшивки материал выдавливают в форме плоской ленты, гравируют одну поверхность ленты, изгибают ее, придавая изделию круглое поперечное сечение и склеивают по шву. Б. Киселев

13560 П. Способ изготовления оправы для очков. Колльер (Method of making spectacle frames. Collier Herbert P., Jr) [Titmus. Optical Co., Inc.]. Пат. США 2677634, 4.05.54

Способ изготовления оправы из пластич. материала для очков состоит в том, что на лист пластич. материала укладывают лист другого пластич. материала равной толщины, но контрастирующего по цвету с первым листом. При этом один из листов имеет на совпадающей поверхности впадины, а другой лист — выступы, имеющие аналогичные размеры и форму. При укладке листов соответствующими продольными сторонами зубцы и впадины совпадают. На этот сложный лист укладывают еще один лист, контрастирующий по цвету с одним из листов, имеющих выступы или впадины, и из полученного слоистого материала штампуют оправу для очков, так, что благодаря соответствующему расположению выступов седловина оправы и ободки стекол получаются из материалов разного цвета. Б. Киселев

13561 П. Пористые сепараторы аккумуляторов и способ их изготовления. Ферналд, Энло (Porous storage battery separator and method of making. Fernald Gordon H., Enloe Kenneth M.) [Richardson Co.]. Пат. США 2707201, 26.04.55

Сепараторы аккумуляторных батарей изготавливают из термопластичной смолы с мол. в. >25000. Сепаратор имеет поры, образовавшиеся в результате введения в материал выщелачиваемой соли в 4-кратном (по объему) кол-ве по отношению к другим ингредиентам, которые представляют собой летучие р-рители и поверхностно-активный пластификатор и выщелачиваются вместе с солью. Б. Киселев

13562 П. Способ получения катионообменной смолы, содержащей слабокислую ионообменную группу. Хаген (Verfahren zur Herstellung von Kationenaustauschern, welche eine schwach saure austauschaktive Atomgruppe enthalten. Haagen Karl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 915036, 15.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 17, 3981—3982 (нем.)]

Катионообменную смолу получают из способных к конденсации органич. соединений, содержащих слабокислую ионообменную группу, и альдегидов (преимущественно CH_2O), в присутствии сильнокислых катализаторов. Отличие способа состоит в том, что: а) в молекулу ионообменной смолы путем конденсации вводят также соединения, не содержащие ни фенольной OH-группы, ни другой способной к ионообмену группы, но являющиеся полифункциональными относительно альдегидов; б) конденсация производится в соответствующем р-рителе и, при необходимости, с применением в-ва, облегчающего растворение или в отсутствие р-рителя; в) полученные продукты конденсации превращаются дальнейшей обработкой водн. щелочами или аналогично действующими в-вами, особенно при повышенной т-ре, в ионообменные смолы; г) в качестве кислых катализаторов применяются органич. сульфокислоты, также входящие в результате конденсации в молекулу смолы; д) из активных и не активных к обменной р-ции соединений сначала получают низкомолекулярные продукты конденсации, которые затем конденсируют с альдегидами с образованием смол. В расплав из 186 ч. α-нафтилуксусной к-ты, 50 ч. *n*-толуолсульфоновой к-ты и 50 ч. дифенилового эфира вводят при 95° 105 ч. параформальдегида, смесь нагревают до 105° и выдерживают при этой т-ре 15 мин. Прозрачный коричневый расплав постепенно застывает в гель; после измельчения и нагревания в течение 2 суток при 120° образуются черные гранулы, которые после дальнейшей обработки разб. щелочью при повышенной т-ре приобретают ионообменные свойства. Получаемые продукты отличаются хорошей устойчивостью формы и хорошо переносят частую смену величины pH, а также регенерацию. М. Альбам

13563 П. Протектированный клеевой листовой пластический материал и способ его изготовления. Симор (Protected adhesive plastic sheet materials and methods of making the same. Seymour Malcolm) [B. B. Chemical Co.]. Пат. США 2725325, 29.11.55

Для изготовления протектированного клеящего листового материала на нерастягиваемую гладкую по-

верхность бумажного листа наносят (из дисперсии или р-ра) равномерную пленку клея, так, что клей только удерживается, но не прочно приклеивается к подложке. Из клеевой пленки удаляют р-ритель, увлажняют летучими р-рителями поверхность тонкого листа из пластифицированной сложными эфирами водостойкой поливиниловой смолы и напрессовывают лист на сухую клеевую пленку, в результате чего образуется непрерывная связь между клеевой пленкой и листом, благодаря действию пластификатора. Для получения клеевой пленки используется р-р смеси сополимера винилхлорида и винилацетата, содержащий 85—93% винилхлорида, и сополимера бутадиена и акрилонитрила в летучем органич. р-рителе. Поливиниловая смола представляет собой поливинилхлорид, сополимер винилхлорида и винилацетата, содержащий 85—95% винилхлорида, или сополимер винилхлорида и винилиденхлорида. Клеевая пленка не обладает пластичностью. Б. Киселев

13564 П. Клейкие листы, прилипающие при нажиме. М у р (Matière adhésive en feuille applicable par pression. M o o r e F r a n k G.) [Hert Pharmacenticals Ltd]. Франц. пат. 1077490, 8.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 499 (франц.)]

Листы состоят из гибкой, предпочтительно водонепроницаемой, основы, напр. тонкого листа из металла, винилового полимера или целлофана, покрытого клеем или из пропитанной клеем редкой ткани или марли. Я. Кантор

13565 П. Производство термопластичных изделий. Ч а д б у р н (Manufacture of thermo-plastic articles. C h a d b o u r n e J o s e p h H.) [The Danielson Manufacturing Co.]. Канад. пат. 512026, 19.04.55

Кабельные изделия состоят из одного или нескольких скрученных проводников и изоляции из термопластичного материала на основе полиамидов (найлона). При изготовлении кабельных изделий проводник быстро и непрерывно протягивают через головку экструдера, благодаря чему наносимая изоляция вытягивается и приобретает ориентацию. Б. Киселев

13566 П. Элемент электрической цепи, изолированный синтетической смолой. Ш е л л (Synthetic resin insulated electric circuit element. S c h e l l J o h n W.) [Erie Resistor Corp.]. Пат. США 2725312, 29.11.55

Элемент электрич. цепи имеет влагостойкое изолирующее покрытие, состоящее из полихлортрифторэтилена, покрытого слоем отвержденной кремнийорганич. смолы. Кремнийорганич. смола содержит небольшие кол-ва неионных смачивающих в-в на основе высших спиртов, снижающих угол смачивания между полихлортрифторэтиленом и кремнийорганич. лаком. Б. Киселев

13567 П. Производство толстых слоистых волокнистых материалов. К л а р к (Production of thick, laminated, fibrous structures. C l a r k J a m e s d'A) [A. B. Dick Co.]. Пат. США 2698271, 28.12.54

Для получения волокнистых материалов, имеющих наружные слои из тонких волокон и внутренние слои из недорогих грубых волокон, воздушный поток, содержащий взвешенные в нем тонкие волокна, пропускают через первую стационарную перегородку с отверстиями, сквозь которую волокна проходят свободно и затем осаждаются на второй, поступательно передвигающейся перегородке. Вторая перегородка, перемещаясь, попадает под следующее аналогичное устройство, где на уже отложенный слой тонких волокон отлагается слой толстых волокон, и затем под третье устройство, с помощью которого укладывается наружный слой тонких волокон. Поступающий воздух отсасывается через отверстия в движущейся перегородке с помощью соответствующих приспособлений. В необходимых местах, в воздушном потоке, несущем волокна, распыляют связующее для склейки волокон. Б. Киселев

13568 П. Способ обработки изделий из полиэтилена. В о л и н с к и й (Process for treating polyethylene structures. W o l i n s k i L e o n E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2715077, 9.08.55

Пленку из полиэтилена подвергают действию газовой среды, содержащей ≥5 объемн. %·NO при т-ре от 150° до т-ры деструкции полиэтилена, в течение времени, достаточного для придания пленке адгезионных свойств по отношению к типографским краскам. Б. Киселев

13569 П. Способ изготовления наполненных воздухом декорированных мячей. М е й е р (Verfahren zur Herstellung von dekorierten luftgefullten Bällen. M e y e r G e r h a r d). Пат. ГДР 7901, 18.08.54

Способ нанесения рисунков на поверхность мячей, изготовляемых из пластифицированных высокополимеров, напр. из поливинилхлорида, состоит в том, что на наружную поверхность обоих плоских кружков, до формования их в половинки мяча, наносят, предпочтительно методом печати, рисунок с такими искажениями, которые исчезают при последующем формовании половинок и надувании готового мяча. Я. Кантор

См. также: Общие вопросы 11958, 13375. Физ.-хим. исслед. св-в полимеров 11899—11901, 11903—11911, 11915, 11917, 11920—11922, 11924, 11928—11930, 11932, 11935, 11944, 11953, 11954, 11962, 11963. Полимеризация 11936, 11941—11943, 11960, 11961, 13381; инициаторы полимеризации 11939, 11959. Конденсация 11947. Поливинилхлорид 11945, 11948. Полиакрилаты 11897, 11925, 11938. Фенолальдегидные смолы 11950, 11951. Аминоальдегидные смолы 11952, 11955, 13177. Полиамиды 13711, 13733. Полиуретаны 11923, 13728. Полипептиды 11878, 11879, 11894. Кремнийорганич. смолы 13076, 13086, 13137, 13138, 13420—13422, 13603. Целлюлозные пластики 13610, 13622. Битумы 13609. Природн. смолы 13602, 13638—13640. Клеи 11914, 11933. Электроизоляционные материалы 13051. Изделия из пластиков 13623, 13698. Анализ полимеров и пластмасс 12144, 12208, 12209, 12211, 12214

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

13570. Новое в лакокрасочной промышленности Португалии.—(Progress in the Portuguese paint industry.—), Paint Manufact., 1955, **25**, № 9, 351—354 (англ.)

Краткое описание лакокрасочного з-да в предместьи Лиссабона. З-д готовит полимеризованные масла, алкидные смолы на льняном и дегидратированном касторовом маслах, в отдельных случаях с применением малеиновой к-ты, пентаэритрита и диглицерина, фенольные смолы (эмульсионным методом), светлые и твердые канифольно-малеиновые смолы и эфир гарпиуса. К. Беляева

13571. Исследовательская работа определяет будущие рынки сбыта для высыхающих масел. У и л х е л м и, Б а р р (Research, the key to future markets for drying oils. W i l h e l m y O d i n, J r, B a r r H a r r y W., J r), J. Amer. Oil. Chemists' Soc., 1955, **32**, № 4, 204—207 (англ.)

Подчеркивается необходимость составления техно-экономич. обзора по маслам и их заменителям, на базе которого должны быть поставлены исследования, направленные на обеспечение рынка сбыта для высыхающих масел в условиях конкуренции с безмасляными синтетич. материалами и талловым маслом. К. Беляева

13572. Новые сырьевые материалы и покрытия. Г и л л и с (What's new in raw materials and coatings.

Gillies D. J.), Paint Ind. Mag., 1956, **71**, № 3, 23—25 (англ.)

Краткий перечень новых синтетич. смол с описанием основных пленкообразующих свойств и указанием фирм-поставщиков, но без указания состава и технологии изготовления. К. Беляева

13573. **Ультразвук в технологии покрытий. Дикинсон** (Ultrasonic processing of coatings. Dickinson Thomas A.), Industr. Finish. (Engl.), 1954, **7**, № 77, 266, 268, 274 (англ.)

Описан принцип работы ультразвуковых установок. Ультразвуковая обработка позволяет готовить дисперсии для нанесения покрытий из таких несмешивающихся материалов, как вода и масло, спирт и ртуть и т. п. Приготовление эмульсий этим способом ускоряется по сравнению с обычным в 5—10 раз. Кроме того, можно заменять водой дорогие р-рители, смешивать химически несовместимые смолы, пластификаторы, пигменты, эмульгировать в воде даже такие в-ва, как силиконовые смолы и медный порошок, смешивать р-рители с моющими средствами при очистке поверхности металлич. и неметаллич. деталей. М. Гольдберг

13574. **Полимеризация и сополимеризация диметилэтинилвинилкарбинола с различными непредельными соединениями в присутствии ингибиторов. Дмитриев П. И., Леонтьева Е. Ф.,** Бюл. по обмену опытом в лакокрас. пром-сти, 1954, № 6, 23—28

Разработан новый способ получения лаковых смол, растворимых в этиловом спирте, основанный на сополимеризации технич. диметилэтинилвинилкарбинола со стиролом, винилацетатом, метил-, этил- и бутилакрилатами, метил- и бутилметакрилатами без предварительной их очистки от ингибиторов. Для устранения стабилизирующего действия ингибитора процесс полимеризации ведут при введении повышенного кол-ва перекиси бензоила или других в-в. Возможно также вести полимеризацию и сополимеризацию диметилэтинилвинилкарбинола в присутствии ингибиторов в окислительно-восстановительной среде. Новый способ упрощает технологич. процесс и снижает потери, обусловленные очисткой мономеров от ингибиторов. Т. Кастерина

13575. **Исследование пленкообразующих свойств бутилортотитаната и получение термостойких покрытий на его основе. Киселев В. С., Ермолаева Т. А.,** Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 2, 288—292

Исследование процесса высыхания бутилортотитаната (I) на воздухе и в вакууме показало, что пленкообразование происходит только на воздухе, следы влаги в котором обеспечивают гидролиз I и дальнейшую его поликонденсацию. Однако полученные пленки быстро отслаиваются от поверхности. При нанесении смеси 2 ч. I с 2 ч. Al-пудры и 0,24. ч. глифталевой смолы, модифицированной полувысыхающим маслом и сушке при 200° в течение 1 часа было получено покрытие с хорошей адгезией и высокой твердостью, выдерживающее длительное воздействие т-р в пределах 500—600°. I получался путем взаимодействия $TiCl_4$ с бутанолом, с последующим пропусканием газообразного сухого NH_3. К. Беляева

13576. **Поливинилацетатные эмульсионные красочные системы. Терри** (Polyvinyl acetate emulsion paint systems. Terry Herbert), Paint Ind. Mag., 1956, **71**, № 4, 14, 16—17; Amer. Paint J., 1956, **40**, 32, 14—15, 18, 20, 22 (англ.)

Кратко обсуждается опыт применения поливинилацетатных эмульсионных красок в США, Канаде, Англии в течение 5—10 лет. Б. Брейтман

13577. **Классификация алюминиевых пигментов. Бабкок, Ретуиш** (Classification of aluminum pigments. Babcock S. M., Rethwisch F. B.), Paint, Oil and Chem. Rev., 1954, **117**, № 7, 37—39, 46—48 (англ.)

Алюминиевые пигменты можно подразделять на всплывающие (I) и невсплывающие (II). Частички I имеют форму чешуек, а II — чешуек или зерен; и те и другие могут быть в виде порошка или пасты. Приведены характеристики дисперсности некоторых сортов I: а) 0,2% остатка на сите № 100 (149 μ), б), 1,0% остатка на сите № 325 (44μ), в) 0,1% остатка на сите № 325. Для стойких нестирающихся покрытий применяют II в виде паст. Можно пользоваться также I, со связующими, вызывающими потерю всплываемости, на что требуется некоторое время, иногда неделя и более. Такие связующие содержат полярные соединения, в частности спирты, кетоны, альдегиды и т. п. Повышение т-ры (до ~50°) ускоряет потерю всплываемости и соответствующее изменение оттенка. Измельчение алюминиевого порошка со связующим в шаровых мельницах и т. п. аппаратах нежелательно, так как может вызвать изменение физ. свойств частиц порошка. Чем грубее частицы, тем светлее оттенок накраски. Вместе с тем покрытия с грубодисперсными частицами менее укрывисты и гладки, чем с тонкодисперсными и поэтому иногда применяют смеси тех и других. Намечается тенденция применять тонкоизмельченные порошки в красках, где алюминиевый порошок является единственным пигментом, а грубо- и среднедисперсные сорта в смесях с другими пигментами. Рассмотрены связующие для алюминиевых пигментов, методы нанесения красок, правила хранения. М. Гольдберг

13578. **Магнезит в качестве наполнителя в защитных покрытиях. Вильсон** (Magnesite as an extander in protective coatings. Wilson Frank), West. Paint Rev., 1956, **42**, № 3, A63—A64 (англ.)

Разработан новый наполнитель — магнезит (I), который после размола и промывки содержит 92% $MgCO_3$ и 8% $MgSiO_3$, уд. в. 2,789, маслоемкость 30—32 и pH 9,1—9,3. I легко перетирается на краскотерочных машинах, или другом оборудовании, и не снижает блеск эмалей. Благодаря высокому pH, I может быть использован для стабилизации эмульсионных красок на основе TiO_2 и смол (акриловых, стирольно-бутадиеновых и поливинилацетатных). При этом, наряду со стабилизацией их вязкости, I уменьшает скорость оседания пигментов и предотвращает образование плотных неразмешивающихся осадков. Ускоренные испытания I в масляных красках и алкидных эмалях показали лучшие результаты по сравнению с таким наполнителем, как $MgSiO_3$. К. Беляева

13579. **Краски, стойкие к высоким температурам. Валлон** (Peintures résistant aux hautes températures. Wallon Jean), Bâtir, 1954, № 39, 18—20 (франц.)

При выборе материалов для изготовления термостойких красок следует учитывать, что краски белые и светлых тонов не должны желтеть от действия повышенной т-ры. Пленки льняного масла желтают при т-ре 60—70°. Пленки воздушной сушки глифталевых смол, модифицированных соевым или дегидратированным касторовым маслом, не желтеют в пределах т-р 110—120°. Для т-р 120—150° нежелтеющие покрытия, но уже горячей сушки (0,5—1 ч. при 120—140°), можно получить на основе глифталевых смол, модифицированных кокосовым маслом, с добавлением мочевиноформальдегидных или мочевиномеламиновых смол. Глифталевая эмаль на основе синтетич. масле не желтеет при действии т-ры 180—190°. Пленки красок на основе силиконовых смол, высушенные при т-ре выше 200°, выдерживают без пожелтения действие т-ры 400—500°. Новые алкидносиликоновые смолы выдерживают т-ру до 300°; они дешевле силиконовых смол и т-ра отвержде-

ния их ниже 200°. За исключением силиконовых смол все остальные связующие желтеют при т-ре выше 200°. Желтеющие покрытия воздушной сушки на основе алкилфенольных и глифталевых смол выдерживают без разрушения действие т-ры 250—260°, в то время как покрытия на основе масел начинают разрушаться при т-ре 180°. Желтеющие покрытия горячей сушки на основе: а) глифталевых смол, модифицированных мочевиноформальдегидными смолами, выдерживают действие т-ры 280°, б) фено-пластов (дюрофен) — 350°, в) эпоксидных смол (аралдит) — 350°, г) алкидносиликоновых смол — 400°. В качестве пигментов для термостойких покрытий применяют алюминиевую пудру, двуокись титана, сажу, окись хрома, искусств. железноокисную красную. Свинцовый крон начинает темнеть при т-ре 150°, органич. красные пигменты при 140—170°. Хорошей термостойкостью обладает красный кадмий, но он дорог. Нанося термоотверждающийся лак на цветной грунт, можно при горячей сушке получить декоративные покрытия с красивым коричневатым оттенком, имеющим золотистый отлив. М. Гольдберг

13580. Промышленные краски и их применение. Кол (Industrial paints and their application. Cole J. M.), Voice Ind., 1956, 9, № 10, 22—24 (англ.)

Краткие сведения о различных эмалевых красках. К. Беляева

13581. О причинах коагуляции грунтовки № 138 в окуночных ваннах. Остриков М. С., Шифрин Г. Е., Корюшенко А. И., Нисаева Е. Д., Сельхозмашина, 1956, № 5, 29—30

Нанесение грунтовки № 138 методом окунания требует применения в окуночных ваннах перемешивающих устройств, которые предотвращают образование плотного осадка пигментов. Исследование процессов перемешивания циркуляционной насосной установкой и лопастной мешалкой ЦИТМ показало, что второй способ, обусловливающий перемешивание только в нижних слоях, наиболее рационален. Циркуляционная установка непригодна, так как она засасывает кислород воздуха, что вызывает оксидацию пленкообразующего, нарастание вязкости и последующую коагуляцию грунтовки. К. Беляева

13582. Асфальтовая кровельная алюминиевая краска и ее влияние на всплываемость алюминиевого пигмента. Фредерик, Вусли (Asphalt roofing aluminum paint and its effect on leafing. Frederic Raymond H., Woosley W. P.), Paint and Varnish Prod., 1954, 44, № 8, 28—33 (англ.)

Всплываемость алюминиевого пигмента в асфальтовом кровельном покрытии определялась так называемым методом «ползучести» (creep): 45 *г* алюминиевой пасты помещают в банку, емк. 0,12 *л*, в которую затем медленно при помешивании добавляют асфальтовое связующее. Банку запечатывают и оставляют стоять на ночь, а затем содержимое перемешивают и выливают в стакан, смачивая краской внутреннюю поверхность всего стакана. После 20-сек. выдержки стакана в опрокинутом положении его оставляют приблизительно на 30 мин. до прекращения всплывания частичек вдоль стенок. Расстояние от уровня краски в стакане до разрыва в слое всплывших частичек вдоль стенки, выраженное в *мм*, называется «ползучестью», а выраженное в процентах (к высоте стакана) — характеризует всплываемость. Наилучшая всплываемость достигается при содержании в асфальтовом связующем 43—46% нелетучих, и вязкости его 11—20 сек. (по вискозиметру Ф № 4). При вязкости 11—15 сек. уд. вес. связующего должен быть не менее 0,880, а при вязкости 16—20 сек. — не менее 0,895. Асфальт, очищенный острым паром, с т-рой размягчения 46—49° слишком мягок, а гильсонит с т-рой размягч. 135—140° дает хрупкие пленки; целесообразно применять смесь асфальта с гильсонитом (в соотношении 80—20) с т-рой размягчения ⩾74—80° или смесь 60% гильсонита и 40% уплотненного рыбьего жира. Аналогично масляно-смоляным лакам чем выше уд. вес и ниже вязкость асфальтовых красок, тем лучше у них всплываемость. Поэтому замена уайт-спирита сильнее растворяющими ароматич. р-рителями, повышая уд. вес., улучшает всплываемость и качество пленки. М. Гольдберг

13583. Кристаллизация фталоцианинового синего в красках. Бруайр, Мутаффис (Crystallization of phthalocyanine blue. Brouillard R. E., Mutaffis T. D.), Paint and Varnish Prod., 1954, 44, № 7, 30—31 (англ.)

Измерение оттенка и блеска в процессе старения красок, содержащих фталоцианиновый синий (I), объясняется кристаллизацией частиц I, принимающих иглковидную форму под влиянием ароматич. р-рителей. Применявшийся метод проверки стабильности в среде ксилола или толуола при 60—80° под микроскопом, не давал результатов, достаточно точных для практич. использования. Предложено готовить белую эмаль с применением ароматич. р-рителей, пигментируя ее I до светло-синего оттенка; эту эмаль наносят методом распыления на пластинку тотчас же после изготовления, а также после 100 и 200-часового старения. Оттенки полученных накрасок сравнивают между собой спектрофотометрически. Стабильные к действию ароматич. р-рителей I можно приготовить либо путем экстрагирующего измельчения, либо с помощью введения стабилизатора. М. Гольдберг

13584. Проблемы получения огнезащитных красок. Кредентсер (Truly fire retardant paint can be developed. Kredentser H.), Manufact. and Industr. Engng, 1954, 32, № 9, 42—44, 46, 48 (англ.)

Приведены требования к огнезащитным краскам для стальных и деревянных поверхностей. Покрытия по дереву могут быть органич. или неорганич. и могут становиться одним целым с древесиной (пропитка) или образовывать отдельный поверхностный слой (поверхностная обработка). Имеются три типа пропитки: 1) с использованием растворимых солей; а) аммонийных, выделяющих при нагревании NH_3, б) буры, выделяющей H_2O и сублимирующейся, в) карбонатов и бикарбонатов, выделяющих H_2O и CO_2, г) гидратированных солей, выделяющих H_2O; 2) с использованием нерастворимых комплексов: а) окислы металлов с хлорированными материалами, освобождающими свободный хлор или HCl, б) осадок нерастворимого материала, освобождающий воду, газы и т. п., в) дисперсия водонерастворимых фосфориламидов; 3) с использованием хим. р-ций: а) с многоосновными к-тами, напр., р-ция фосфорной к-ты в присутствии органич. основания, как напр. мочевины, б) хлорокиси фосфора в присутствии неводн. р-рителей, как напр. CCl_4 или пиридина, с последующей р-цией с аммиаком. Поверхностные покрытия делятся на 4 группы: 1) водные, невспучивающиеся при нагреве: а) бура, или ее производные — использование углеводного связующего с отобранными пигментами, б) аммонийные соли к-т, напр. фосфат аммония, пигменты, альгинат натрия и углеводное связующее, в) высокопигментированное покрытие, содержащее слюду, асбест и т. п. с углеводородным связующим, д) силикат натрия с абестом и пигментами; 2) водные вспучивающиеся: фосфат аммония, пигменты, крахмал и загуститель; 3) неводные вспучивающиеся: аминоальдегидные смолы, фосфат аммония, пигменты и связующее; 4) неводные невспучивающиеся: а) бура и ее производные, пигменты и льняное масло, б) окись сурьмы, пигменты, хлорпарафин или хлоркаучук. Вспучивающиеся краски обычно более эффективны. Хорошими огнезадерживающими добавками являются борат цинка, карбонат кальция,

алкидные смолы и иногда смесь карбоната и сульфата свинца. Приведены рецептура некоторых огнезащитных составов и ссылки на методики испытания огнестойкости. М. Гольдберг

13585. **Лаки для морщинистых пленок. Марживаль** (Les vernis à films ridès. Margival F.), Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 4, 314—315 (франц.)

Описаны свойства морщинистых пленок, имеющих однородный рельеф, не собирающий пыли, с удовлетворительной твердостью, с сушкой при 95—120°. Приведены патенты на подобные лаки. Указано, что для получения морщинистости необходимо избегать излишней степени полимеризации смолы или масла, применять минимум сиккатива Co или Mg, увеличивать кол-во высококипящих р-рителей, включать стабилизаторы (литопон, ZnO, TiO_2), для получения мелкого рисунка — вводить колл. пигменты, проводить сушку в атмосфере озонированного воздуха, или смеси воздуха с перекисью азота. Рекомендуют заменять фенольноформальдегидную смолу мочевино- или меламиноформальдегидной, для повышения твердости. Применение ИК-ламп при соблюдении перечисленных условий сокращает время сушки с 1 до 0,5 часа. Приведены типичные рецептуры лаков для получения морщинистых пленок типа тощих и жирных алкидных, алкидно-фенольных и описано их изготовление. Б. Брейтман

13586. **Проблема лакирования изделий из жести и листового железа. Фрёлих** (Lackierprobleme der blechverarbeitenden Industrie. Frölich Kurt), Ind.-Anz., 1956, 78 № 14, 192—194 (нем.)

Кратко описаны способы подготовки металлич. поверхностей под окраску, приводится сравнительная оценка различных методов нанесения лакокрасочных материалов (кистью, распылением, окунанием, наливом, на вальцах, окраска в барабанах и распыление в электрич. поле). Н. Аграненко

13587. **Техника и практика производства окрасочных работ по металлу. Сторди, Аплтон** (Industrial metal finishing technique and practice-paints and organic coatings. Stordy J. J., Appleton G. J.), Instn Prod. Engrs J., 1955, 34, № 11, 752—769 (англ.)

Описание технологич. процесса окраски металлич. изделий и применяемой для этого аппаратуры. Приведены различные методы подготовки поверхности: обезжиривание (механич., хим. и в р-рителях), пескоструйная обработка и фосфатирование (холодное, горячее, струйное) с последующим пассивированием 0,02 %-ным р-ром хромпика. Описаны конструкции установок для нанесения лакокрасочных покрытий двумя методами распыления: обычным и в электростатич. поле, а также роликовой накаткой на плоские поверхности. В качестве последнего достижения отмечается применение для отделки кузовов автомобилей рото-дип процесса, предусматривающего погружение непрерывно вращающегося кузова в ряд последовательно расположенных ванн. Замечено, что нанесение лакокрасочных материалов методом окунания обеспечивает более ровное их распределение и отсутствие воздушных пузырей на покрытии, имеющих место при нанесении распылением. К. Беляева

13588. **Сравнение стоимости покрытия методами горячего и холодного распыления. Наф** (How hot lacquers cost less than cold lacquers. Knaf Henry G.), Industr. Finish., 1956, 32, № 6, 50, 52, 54, 56 (англ.)

Стоимость покрытий при помощи лаков горячего распыления ниже стоимости покрытий лаками холодного распыления, даже и в том случае, если стоимость первых лаков выше стоимости вторых. Сравнивается экономичность лаков горячего распыления, содержащих 30% твердых в-в, с лаками холодного распыления, содержащими 20% твердых в-в. При одинаковой толщине пленок укрывистость первых превышает укрывистость вторых более чем на 50%. Исходя из этого, 1 *кг* твердых в-в «горячего» лака стоит меньше 1 *кг* твердых в-в холодного лака и соответственно стоимость покрытия первым лаком, содержащим 30% твердых в-в, может быть значительно ниже стоимости второго, содержащего 20% твердых в-в. В. Шемякин

13589. **Схемы окраски морских судов.**— (Marine finishing schemes. —), Prod. Finishing, 1954, 7, № 10, 72—76, 124 (англ.)

Обзор методов борьбы с обрастанием подводной части морских судов морскими организмами. Защита стальных корпусов судов от коррозии. Окраска корпусов из древесины и из алюминиевых сплавов, легированных магнием. Окраска пластиков, упрочненных стекловолокном. Технологич. режимы окраски корпусов, изготовленных из стали, дерева и алюминиевых сплавов. М. Гольдберг

13590. **Стойкость глифталевых эмалей. Козлова П. К., Закс Л. С., Степанова И. В.,** Сб. науч.-исслед. работ Всес. н-и. ин-т с.-х. машиностр., 1956, № 8, 70—86

Проверялся процесс окраски сельхозмашин глифталевыми эмалями методом окунания в подогретые до 45—50° ванны. Установлено, что с увеличением времени выдержки эмалей в ванне, даже при условии 15%-ного обмена краски, происходит значительное нарастание вязкости, увеличивается % разбавления р-рителем и получаемые при этом покрытия обладают пониженной толщиной и отличаются увеличенной водонабухаемостью и ухудшенными защитными свойствами. На основании полученных данных авторы делают вывод о невозможности применения для окраски сельхозмашин указанной технологии. К. Беляева

13591. **Обработка изделий декоративными лаками. Бернхардт** (Behandlung von Werkstücken mit Effentlacken. Bernhard P.), Techn. Rundschau, 1956, 48, № 3, 15 (нем.)

Обзор данных по применению декоративных лаков (лака с морозным узором, морщинистого лака, растрескивающегося лака и др.). Н. Аграненко

13592. **Окраска военных самолетов.**— (Painting military planes.—), Industr. Finish. (Indianopolis), 1954, 30, № 11, 36—38, 40 (англ.)

Окраску военных самолетов производят в спец. ангаре, имеющем размеры 96,0×45,7×9,1 *м* и общую кубатуру 40 000 $м^3$. Боковые его стены (по ширине) снабжены движущимися вверх дверями, что позволяет в любом месте закатить самолет или удалить его из ангара. Одна из продольных стен состоит из фильтров приточной вентиляции, через которые 14 вентиляторов, производительностью 158 000 $м^3/час$, подают 2 100 000 $м^3/час$—свежего воздуха. Противоположная стена состоит из непрерывного ряда распылительных камер с гидрофильтрами. 14 вентиляторов производительностью 85 000 $м^3/час$ каждый просасывают 1 188 000 $м^3/час$ воздуха через водяные завесы. Над камерами смонтированы вытяжные воздуховоды, обслуживаемые другими 14 вентиляторами той же мощности. Всего из ангара отсасывается воздуха 2 377 000 $м^3/час$ за 60 *сек*. Весь ангар равномерно освещается флуоресцентными лампами; стены его окрашены в светлый кремово-серый цвет, обеспечивающий хорошее отражение света. Краски и грунт поступают по трубам из центрального краскозаготовительного отделения. Промывка поверхности обезжиривающим р-рителем и защита неокрашиваемых поверхностей бумагой, удерживаемой липкой лентой, производится рабочими на переносных подмостках. Поверхность сначала покрывают цинкхроматным грунтом, а затем после воздушной сушки окрашивают летучей

эмалью, содержащей 30% сухого остатка. Давление воздуха, расходуемого на распыление,— 4,2 *ат*, давление краски — 1,4 *ат*. Длина воздушных и красочных коммуникаций находится в пределах от 7,6 *м* до 18,3 *м*. Через 4 часа после окраски на поверхность ставят номер и опознавательные знаки. М. Гольдберг

13593. Окраска фильтров на заводе Фрама. Форкьоне (Filter painting at Fram. Forchione Michael), Industr. Finish. (Indianapolis), 1954, 30, № 12, 26—28, 30, 32 (англ.)

Описан конвейерный процесс окраски воздушных масляных, водяных и других фильтров. После сверления и нанесения резьбы корпуса фильтров подвергают двукратной промывке водой с т-рой 82°, фосфатированию, промывке и обработке р-ром хромового ангидрида. Краску наносят в камере с гидрофильтрами, методом распыления в электростатич. поле, при напряжении 110 *кв*, из автоматически работающих распылителей. Окрашенные детали после 5-мин. выдержки сушат ИК-лучами, дают остыть в течение 20 мин. и передают на сборку. М. Гольдберг

13594. Факторы, влияющие на эффективность электрической инфракрасной сушки и обычной сушки горячим воздухом. Вальтер (Factors .influencing the effeciency of electric infra-red drying and baking. Walter Leo), Organ. Finish., 1954, 15, № 11, 6—9 (англ.)

Приведены диаграммы, показывающие скорость нагрева и теплопередачу при сушке ИК-лучами и при конвекционной сушке горячим воздухом. При проведении сушки ИК-лучами на конвейере нужно принимать во внимание скорость нагрева, зависящую от отношения поверхности изделий к их весу, тип применяемой краски, природу материала окрашенного изделия, общий ритм произ-ва на предприятии. Расход электроэнергии в конвейерных сушилках значительно экономится посредством блокировки выключателя ламп с линией конвейера, или применения фотоэлементов для включения дополнительных секций ламп, в случае пропускания через сушилку крупных изделий. Путем выключения соответствующих секций ламп туннельную ламповую сушилку можно использовать для сушки изделий, имеющих различную форму и окрашенных красками, требующими различное время сушки. Во избежание перегревов ламповые сушилки снабжают термостатирующими устройствами. Автоматич. управление осуществляется с помощью электрорелейного механизма, который должен быть достаточно надежен даже при наличии в воздухе пыли, дыма, кислотных паров и т. п. М. Гольдберг

13595. Основной цвет и граничащие с ним цветовые оттенки. Вышецкий (Soll-farbe und zugehörige Grenzfarben. Wyszecki Günter), Farbe, 1955, 3, № 5/6, 151—156 (нем.; рез. англ., франц.)

Предлагается система расположения цветовой гаммы, состоящей из 12 оттенков основного цвета. Оттенки помещают по 12 углам кубич. октаэдра, в центре которого находится основной цвет. По разрезании этого октаэдра получаются 4 карты, могущие служить цветовыми стандартами. К. Беляева

13596. Влагозащитные свойства различных лакокрасочных покрытий по дереву. Дантума (Die hemmende Wirkung verschiedener Anstrichsysteme auf das Eindringen von Feuchtigkeit in hölzerne Probekörper. Dantuma R. S.), Farbe und Lack, 1954, 60, № 8, 338—342 (нем.)

Приведены результаты одногодичных испытаний (в Голландии) атмосферостойкости деревянных образцов, с начальной влажностью 9%, окрашенных и неокрашенных. Путем периодич. взвешивания образцов установлено, что изменения их влажности во времени соответствуют колебаниям влажности атмосферы. При сравнении накрасок, покрытых одним слоем грунта на синтетич. основе и того же грунта с одним и двумя слоями покровного синтетич. лака, оказалось, что чем больше слоев нанесено на образец, тем больше величина его влагопоглощения. Обычно применяемая «классическая» четырехслойная система: свинцово-белильный грунт, шпатлевка, подготовительный лак и покровная краска, на основе уплотненного масла, имеет влагопроницаемость примерно такую же, как слой синтетич. грунта с одним слоем покрывного синтетич. лака и намного меньшую, чем покрытие только одним слоем свинцово-белильного грунта. Полученные результаты не совпадают с лабор., проводившимися в течение более короткого времени, и показывают необходимость дальнейших исследований процессов, происходящих в условиях длительного испытания окрашенных деревянных образцов под открытым небом. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 36139. М. Гольдберг

13597. Водопроницаемость красочных пленок. Уилер (Water permeability of paint films. Wheeler W. C. G.), Chemistry and. Industry, 1954, № 47, 1441—1442 (англ.)

Описан метод определения водопроницаемости красочных пленок. На стеклянную пластинку наносят р-р, содержащий 7 *г* гуммиарабика и 12 *г* кристаллич. $CoCl_2$ в 100 *мл* воды, распределяя его в центре пластинки на площади ~102 × 51 *мм*. Если испытывается краска черного цвета, то поверх налитого р-ра помещают 1—2 капли сильно разбавленной взвеси алюминиевой пасты, в смеси уайт-спирита и бензина. Когда пленка посинеет, пластинку помещают на 10 мин. в термостат. Испытуемую краску наносят на еще теплую пластинку. После трехдневной сушки краски пластинку погружают на половину ее высоты в морскую воду (или 3,5 %-ный р-р соли). Отмечают число дней, требуемых для порозовения гуммиарабикового слоя. Это соответствует проникновению ~2 *мг* воды на 1 *см*². В заключение опыта пленку краски, покрывающую гуммиарабик, удаляют, промывают водой, сушат между листами фильтровальной бумаги и измеряют толщину микрометром. Приведены и обсуждены результаты испытаний некоторых лакокрасочных материалов. М. Гольдберг

13598. Об исследовании покрытий (набухание пленок). Д'Анс (Über anstrichtechnische Forschung insbesondere über die der Filmquellung. D'Ans J.), Farbe und Jack, 1955, 61, № 2, 54—59 (нем.)

13599. Прочность на растяжение пленок пигментированных или эмульгированных алкидов. Бош, Мацеконис, Мартин (Stress-strain properties of films of pigmented or emulsified alkyds. Bosch Wouter, Macekonis Frank J., Martin Patrick H.), Amer. Paint J., 1954, 39, № 13, 75, 78—79, 82, 84, 86, 88, 91—93, 96, 98 (англ.)

Исследовалось влияние пигментирования цинковыми белилами, наполнителями и их смесями, а также эмульгирования алкидов на удлинение и прочность на растяжение свободных пленок алкидных смол. Объемная конц-ия пигментов во всех образцах составляла 15%. Сушка пленок и испытания на динамометре производились в спец. камере с т-рой 30±2°, при относительной влажности воздуха 60±5%. Добавление пигментов повышает прочность алкидных пленок на растяжение и понижает их удлинение. Реакционноспособные цинковые белила гораздо сильнее повышают прочность на растяжение, чем инертный тальк. Замена части окиси цинка тальком уменьшает прочность, но не повышает растяжимость пленки. Окись цинка игольчатой формы придает более высокую прочность пленке, чем ZnO сферич. формы; однако у талька эта зависимость не подтвердилась. Эмульгирование алкидов оказывает некоторое влияние на прочность и удлинение непигментированных пленок. М. Гольдберг

13600. **Сравнение показателей твердости лаковых пленок при определении различными методами.** Хайрон, Радд, Зонсвелд (A comparison of the hardness of varnish films using different test methods. Hiron F. P., Rudd H. W., Zonsveld J. J.), Verfkroniek, 1954, 27, № 5, 122—126 (англ.; рез. нем., франц., голл.)

Проводились параллельные определения твердости пленок по 5 различным методам. Наиболее совпадающие результаты получены методом царапания с применением иглы с грузом, оканчивающейся шариком диам. 1 *мм*. При этом твердость выражается весом груза в *г*, при котором прорезается пленка, проходящая с постоянной скоростью под иглой. Показатель твердости лаковой пленки зависит от ее толщины, полноты высыхания и природы подложки. Для получения взаимосравнимых результатов следует наносить пленки равных толщин на одинаковую подложку, предпочтительно зачищенную сталь (алюминий не пригоден), а также производить определение после достаточного времени выдержки. К. Беляева

13601. **Химические материалы, применяемые в технике глубокой печати.** Хейгль (Chemikalien und Materialien in der Tiefdruck-Chemigraphie. Heigl Alois), Polygraph, 1955, 8, № 10, R13—R15 (нем.)

Рассмотрены обработка, свойства, р-ции и практич. применение хим. материалов для полиграфии. Н. Аграненко

13602 К. **Шеллак и другие природные смолы. Изд. 2-е** Гидвани (Shellac and other natural resins. 2nd. rev. ed. Gidvani Bhawan Showkiram. London, Plastics Inst., 1954, 130 pp., ill.) (англ.)

13603 П. **Растворы полисилоксановых смол** (Silicone resin solutions) [British Thomson Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 731673, 15.06.55

Композиция содержит 1—40%-ный (или 20—35%-ный) р-р неплавкой и не растворимой в углеводородах и спиртах, желатинированной полиорганосилоксановой смолы в триалкиламине, каждая алкильная группа которого содержит 2—3 атома С. Для растворения смолу смешивают с амином и при необходимости нагревают. Р-р применяют для нанесения пленок, которые являются более теплостойкими, чем пленки, полученные из р-ров нежелатинированных смол или из р-ров желатинированных смол в триметилбензиламмонийбутоксиде (I). Гель полиорганосилоксановой смолы получают при выпаривании досуха толуольного р-ра продуктов гидролиза смеси 1 моля аллилтрихлорсилана, 7 молей метилтрихлорсилана, 1 моля фенилтрихлорсилана и 1 моля диметилхлорсилана. Гель набухает в смеси толуола и бутанола и в трибутиламине, частично растворяется в диэтиламине и этилендиамине и хорошо растворим в I и триэтиламине (II). Р-р смолы в II образует светлые термостойкие пленки, в то время как р-р смолы в I дает темные пленки с запахом амина. Аналогично готовят р-ры продукта согидролиза фенил- и метилтрихлорсилана в II. А. Жданов

13604 П. **Метод получения лакокрасочных материалов на основе эпоксидных смол и высыхающих масел** (Method of producing coating compositions from epoxide resins and unsaturated triglyceride oils) [Devoe & Reynolds Co., Inc.]. Англ. пат. 737272, 21.09.55

Лаковая основа может быть получена путем нагревания при 232—240° смеси эпоксидной смолы (I) с высыхающим маслом до получения однородной массы. Содержание I в смеси может быть 5—90%. Процесс осуществляется как в открытых, так и в закрытых (в атм. CO_2) реакторах или в аппаратах с обратным холодильником. Полученная основа растворяется в ксилоле или сольвент-нафте, или в их смеси. В качестве отверждающего агента может вводиться диэтилентриамин. Рекомендуется применение I, полученной из дифенилолпропана и эпихлоргидрина, в присутствии NaOH. В качестве масел применяются дегидратированное касторовое, соевое и льняное. К. Беляева

13605 П. **Композиции для покрытий и процессы их применения.** Бак, Конлон (Coating compositions and processes of applying same. Buck Allen C., Conlon Joseph F.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.] Канад. пат. 516283, 6.09.55

Композиция, имеющая высокую адгезию к стеклу, содержит способную к этерификации эпоксигидроксиполиэфирную смолу и к-ту, в качестве которой можно взять лимонную трикарбаллиловую, аконитовую, итаконовую, цитраконовую, малеиновую или дигликолевую, способную к образованию, сшивающих связей в смоле, при нагревании до 151,3° в течение 1 часа (в частности, используют малеиновую к-ту). Смола может быть свободным от хлора, способным к этерификации конденсационным полимером бисфенола с избытком эпихлоргидрина. Покрывная композиция стойка к воде, разбавленным щел. р-рам, мыльным р-рам, умеренно кислым р-рам и органич. р-рителям после сушки 1 час при 151,3°. В композицию входит также окрашивающий материал. Сушку можно производить 10 мин. при 230°. Б. Брейтман

13606 П. **Морщинистые лаки из смеси виниловых и алкидных смол.** Уолди (Vinyl resin-alkyd resin wrinkle coating composition. Waldie William A.) [New Wrinkle, Inc.]. Канад. пат. 519758, 20.12.55

Патентуются морщинистые лаки из смеси смол — мелкодисперсной виниловой (I) и алкидной (II) при вес. соотнош. между I и II от 1 : 1 до 1 : 10. II получается при совместном нагревании смеси, состоящей (в вес. %) из 12,28 глицерина, 19,93 фталевого ангидрида, 1,15 малеинового ангидрида, 16, 94 к-т льняного масла, 23,12 канифоли и 26,58 тунгового масла, с последующим растворением в растворителе. В качестве I могут быть применены поливинилхлоридная смола или сополимер винилхлорида с винилацетатом. К. Беляева

13607 П. **Процесс приготовления лаковых основ на высыхающем масле и модифицированном эфире канифоли.** Раст (Modified rosin ester-drying oil varnish bases and process of making same. Rust John B.) [Montclair Research Corp.]. Канад. пат. 519483, 13.12.55

Процесс приготовления лаковой основы состоит в нагревании (при 260—300°) высыхающего масла с измельченной смолой, при соотношении между маслом и смолой 1 : 1 (или 0,5 : 1), до получения однородной смеси, после чего дополнительно загружается масло, в кол-ве, обеспечивающем требуемую жирность основы. Нагревание продолжается при 250—275° до получения гомогенной и достаточно вязкой массы. Смола представляет собой продукт, полученный при нагревании (при 200—300°) смеси, состоящей из 75% эфира канифоли и многоатомного спирта (напр., глицерина) и 25% эфира одноатомного ненасыщ. спирта с 3—4 атомами С (напр., аллилового) и двухосновной к-ты (напр., малеиновой). К. Беляева

13608 П. **Декоративные лаки.** Гизин (Effektlacke. Gysin Werner) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A. G.]. Пат. ФРГ № 907103, 22.03.54 [Fette-Seifen-Anstrichmittel, 1956, 58, № 4, 304 (нем.)]

В доп. к пат. 870002 (РЖХим, 1956, 37752). Декоративные лаки готовятся из смесей, совместимых с маслом сополимеров винилхлорида, с высыхающими алкидными смолами, модифицированными маслами или жирными к-тами. Н. Аграненко

13609 П. **Эмульгирование битумов** (Emulsification of bitumens) [Esse Standard Soc. An. Francaise].

Англ. пат. 714998, 8.09.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2928, 1237 (англ.)]

Эмульгатор, позволяющий получать эмульсии битумов (т. пл. до 75°), а также каменноугольных, древесных, жировых и масляных пеков, представляет собой смесь частично омыленных жирных к-т и оксикислот, имеющих кислотное число (после омыления) 60—120. К. Беляева

13610 П. Способ получения эмульсий нитроцеллюлозы с высоким содержанием сухого вещества. Хартман (Verfahren zur Herstellung von Nitrocellulose Emulsionen mit hohem Trockengehalt. Hartmann Fritz) [Wasag-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 918286, 20.09.54 [Dtsch. Farben. -Z., 1955, **9**, № 4, 140 (нем.)]

Нитроцеллюлозу механически дробят в воде с добавлением пластификаторов и пигментов в присутствии эмульгаторов и небольших кол-в р-рителей и (или) в-в, вызывающих набухание: 15 *кг* нитроцеллюлозы, содержащей 33,3% воды обрабатывают 8 *кг* дибутилфталата и 1 *кг* ализаринового масла в смесителе в течение 1 часа, причем добавляют 2 *кг* воды. Получают 26 *кг* эмульсии нитроцеллюлозы с содержанием 73,1% сухого в-ва. Ю. Вендельштейн

13611 П. Эмульсии для красок. Лехлер (Emulsions pour peintures. Lechler Paul). Франц. пат. 1103979, 15.11.55 [Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 4, 332 (франц.)]

Эмульсии на основе органич. связующих с минер. коллоидами такими, как глина, бентонит, $Al(OH)_3$, содержат небольшое кол-во (0,1—0,2 %) растворимых в H_2O органич. соединений Si. Н. Аграненко

13612 П. Покрывные материалы на основе барита и синтетических смол, содержащих амидогруппы. Фаулер (Baryta coating compositions containing amido group-containing synthetic resins. Fowler William F.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 519392, 13.12.55

Патентуется водн. суспензия, содержащая на 1 ч. $BaSO_4$ 1/300 или 1/150 ч. продукта обработки смолы аммиаком, первичным или вторичным низшими алкиламинами. Смола получается сополимеризацией 1 моля ангидрида ненасыщ. карбоновой к-ты (напр., акриловой) с 1—4 молями мономера, содержащего группу $CH_2 = C$ — (напр., стирола). К. Беляева

13613 П. Регенерация пигментов из аэрозольного состояния. Стокс, Холл (Recovery of pigments from aerosols. Stokes Charles A., Hall Arthur Z.) [Godfrey L. Cabot, Inc.]. Канад. пат. 516 909, 27.09.55

Процесс регенерации газовой сажи из дымовых газов на сажевой установке состоит из следующих стадий: охлаждение газов; удаление уносимых с газовым потоком частиц сажи осаждением при помощи распыляемой воды; осаждение остающейся во взвешенном состоянии сажи путем электростатич. обработки; образование 1—20% сажевого шлама, способного перекачиваться насосом, из остаточной, осажденной сажи при водн. очистке дымовых газов и добавление к шламу 1—2% смачивающего и диспергирующего в-ва. Часть шлама распыляется в газовом потоке, имеющем достаточно высокую т-ру, для отделения влаги и охлаждения пигментного аэрозоля, остаток шлама постепенно добавляется при перемешивании к сухой порошкообразной саже для уменьшения влажности шлама до 75—25%. Получаемый продукт представляет собой пигмент сажи в виде дискретных гранул. Б. Шемякин

13614 П. Производство красок. Джирард, Арнолд (Manufacture of paint. Girard M. V., Arnold M. H. M.) [British Ceca Co., Ltd Postans, Ltd]. Англ. пат. 736590, 14.09.55

Технология приготовления красок, исключающая обычные методы перетира пигментов (I), состоит в том, что I после измельчения на струйной мельнице и сепарации, с отбором частиц $\leqslant 10\mu$, предварительно смачиваются частью связующего (II), подаваемого в смеситель в виде распыленной струи, или р-рителем для II, напр., уайт-спиритом, ксилолом и др., или р-ром II. Слипшиеся при этом агрегаты частиц I отделяются от газовой фазы и затем смешиваются с основной массой II. В качестве II приведены высыхающие масла, олифы, лаки и т. п. Распыление осуществляется инертным газом (N_2, CO_2) или воздухом. Приведена аппаратурная схема. К. Беляева

13615 П. Дезинфицирующие и инсектицидные лакокрасочные составы (Pest-controlling coating compositions) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 736968, 14.09.55

Лакокрасочный состав (I), образующий дезинфицирующее и инсектицидное покрытие, применяющееся для отделки кабин самолетов и мебели, состоит из растворимых в органич. р-рителях бутанолизированных мочевино- или меламиноформальдегидных смол, пластифицированных касторовым маслом, трикрезилфосфатом или алкидами тощими и средней жирности, лаковых р-рителей (сложных или простых эфиров, углеводородов, кетонов, спиртов) и дезинфицирующих и инсектицидных в-в (II). В I могут также вводиться пигменты, наполнители и красители. Приведен обширный перечень II, которые добавляются в кол-вах, обусловливающих их кристаллизацию, выпотевание или испарение из покрытия, отверждаемого при облучении УФ-светом. Для ускорения процесса пленкообразования можно вводить кислотные катализаторы (напр., серную, соляную, этилсерную и фосфорную к-ты) и применять горячую сушку ИК-лучами или нагретым воздухом. В одном из примеров I содержит ксилольнобутанольный р-р мочевиноформальдегидной смолы, пластифицированной алкидом, модифицированным касторовым маслом, серную к-ту и в качестве II (γ-ГХЦГ или смесь пиретрума с пиперонилбутоксидом). К. Беляева

13616 П. Получение красок, покрытий и т. п. с высокой люминесценцией (Revêtements peintures, enduits et similaires a grande luminosité) [Ardennaise des Paintures et Mann]. Франц. пат. 1027980, 18.05.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3263 (нем.)]

Получение красок с высокой люминесценцией достигается введением таких пигментов, которые сами по себе или в контакте с другими в-вами способны образовывать покрытия (двух- и многоцветные) с двойным лучепреломлением. Такое покрытие может также содержать параллельно ориентированные, прозрачные, светящиеся нити органич. или неорганич. происхождения. К. Беляева

13617 П. Высыхающие масла. Брэдли (Drying oils. Bradley Theodore F.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 517516, 18.10.55

Метод получения высыхающих масел, основанный на изомеризации жирных к-т (I), состоит из следующих последовательно проводимых операций: нагревание водн. р-ра мыл I с избытком щелочи в закрытом реакторе при 200—250°, до получения требуемого кол-ва коньюгированных двойных связей; разложение мыл с выделением свободных I; этерификация полученных I многоатомным спиртом, содержащим $\geqslant 3$ реакционноспособные OH-группы. В качестве I могут быть взяты I, содержащие $\geqslant 2$ несопряженных двойных связи, напр., I, рыбьего жира, соевого и льняного масел. В последнем случае изомеризация проводится до получения 40% I с двумя и 8% I с тремя сопряженными двойными связями. К. Беляева

13618 П. Способ получения полимеризованных масел для морщинистых покрытий. Полик (Forma-

tion of wrinkling oils by polymerizing nonwrinkling bases. P a w l y k P e t e r) [New Winkle. Inc.]. Канад. пат. 517201, 4.10.55

Способ получения масел для составов, образующих морщинистые покрытия, состоит в полимеризации смеси тунгового (или касторового) масла с металлич. сиккативом [нафтенат кобальта, $Co(CH - CH = CH_2)_2$] и толуолом в качестве разбавителя или толуолсульфокислотой. Перечисленные в-ва образуют анолит. Через анолит и католит (состоящий из $NaOH$ и H_2O, или разб. H_2SO_4 в виде 5%-ного р-ра в случае применения тунгового масла или 2,5%-ного — при применении касторового масла) пропускают электрич. ток до получения масла с нужной вязкостью. Б. Шемякин

13619 П. Эмульсионный порозаполнитель — протрава. Ф и ш е р, П р а й с (Stain-filler emulsion. F i s h e r J o h n R., Jr, P r i c e J a m e s E.) [The Chadeloid Corp.]. Канад. пат. 518016, 1.11.55

Водоэмульсионный протравливающий и заполняющий поры древесины состав, избыток которого легко удаляется с поверхности путем протирки после полного высыхания, представляет собой смесь р-ра кислотного органич. красителя и смоляного связующего в общем для них органич. р-ре, сырого растительного масла, инертного пигмента (железоокисного, органич. черного, фарблаков, сажи или активированного угля), наполнителя (древесной или кукурузной муки, крахмала), пластификатора (трикрезилфосфата), воды и диспергирующего агента. Последний состоит (в вес. ч.) из 5,56 гептадецилсульфата Na и 1,86 полимериз. Na-соли алкилнафталинсульфокислоты. В качестве смол могут применяться алкидные, фенолформальдегидные, канифоль, ацетобутират- или нитроцеллюлоза. Рецептура состава (в вес. ч.): 23,8 тетрагидрофурфурилового спирта, 8,51 алкидной смолы, 9,1 поверхностно обработанного $CaCO_3$, 10,2 бентонита, 1,0 трикрезилфосфата, 18,2 инертного наполнителя, 4,5 древесной муки, 1,14 активированного угля, 1,82 полимериз. Na-соли алкилнафталинсульфокислоты. 5,56 гептадецилсульфата Na, 5,07 сырого льняного масла, 13,7 воды. В указанную смесь вводятся смеси красителей в виде р-ров, состоящих (в вес. ч.) из 89,5 этилцеллозольва, 2,89 красного, 6,03 светопрочного оранжевого, 1,53 черного красителей, и разбавитель, состоящий (в вес. ч.) из 11,2 циклогексанола, 37,5 тетрагидрофурфурилового спирта, 43,7 метанола и 7,5 толуола. К. Беляева

13620 П. Порозаполняющая композиция. Б р а у н, П и ф о, Т о м а с (Wood filler composition. B r o w n K e n n e t h R., P i e p h o H a r v e y L., T h o m a s F r a n c i s H.) [Sherwin-Williams Co.].Канад. пат. 516350, 6.09.55

Порозаполняющая композиция для древесины содержит связующее, состоящее в основном из высыхающего продукта взаимодействия растительного масла с малеиновым ангидридом, этерифицированного многоатомным спиртом (напр., пентаэритритом), для получения высокополярного масла. Избыток малеинового ангидрида берут 1 вес. % (но не более 5 вес. %) от общего кол-ва масла, кислотн. число полученного связующего 15—40. Порозаполнитель содержит большое кол-во пигментных материалов, диспергированных в меньшем кол-ве связующего. Б. Брейтман

13621 П. Оборудование для окраски распылением и метод нанесения. Д ж о х а н с с о н (Spray coating means and method. J o h a n s s o n I n g u a r O.) [Binks Manufacturing Co.]. Канад. пат. 514307, 5.07.55

Для окраски двухкомпонентными лакокрасочными составами (напр., эпоксидными) применяют пистолет с двумя отверстиями (приведен чертеж), позволяющий получать гомогенные смеси из лака и отверждающего пленку агента непосредственно в момент нанесения на поверхность. К. Беляева

13622 П. Лакированные целлюлозные пленки и метод их получения. Г р а н т е м (Coated cellulosic pellicles and methods of producing the same. G r a n t h a m W i l l i a m G.) [American Viscose Corp.]. пат. США 2721151, 18.10.55

Патентуется новый вид изделия, представляющего собой целлюлозную пленку с покрытием из тонкодисперсного сополимера. Последний получается из смеси, состоящей (в вес. %): из 50—95 хлорвинила и 50—5 сложного диэфира низшего алифатич. спирта и α,β-ненасыщ. дикарбоновой к-ты. К. Беляева

13623 П. Процесс отделки бутылочных колпачков (капсюлей). Я н, С т е р н (Capsule finishing process. Y e n E r n e s t C h u, S t i r n F r a n k E d w i n) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2727833, 20.12.55

Процесс отделки желатиновых бутылочных колпачков (капсюлей) состоит в промывке и покрытии их жидким составом такой плотности, чтобы соответственно наполненные колпачки погружались бы в него. Состав содержит частично водорастворимый, летучий органич. р-ритель и 0,5—10% растворимого в нем низшего альдегида в качестве в-ва, отверждающего желатин, 0,25—5% смолы воздушной сушки, способной образовывать покрывную пленку, и добавку в-ва приятного вкуса и аромата. Кол-во состава должно быть достаточным для покрытия колпачков, которые вынимают после всплывания, удаляют с них избыток жидкого покрывного состава и высушивают. Б. Шемякин

13624 П. Защитные покрытия для посеребренной поверхности зеркал (Procédé de protection de l'argenture des glaces et des verres) [Ets Masly-Nautes; Soc. a. r. l. Ets Marly-Limoges et Soc. a. r. l. Ets Marly-Toulouse]. Франц. пат. 1048153, 21.12.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 6, 1355 (нем.)]

Посеребренную поверхность зеркала покрывают р-ром полистирола, поливинилацетата (хлорида), полиметилметакрилата или полиэтилена и нагревают, после сушки, до образования плотного покрытия. З. Зазулина

13625 П. Непачкающая копировальная краска. А р м с т р о н г, К р е д е н т с е р (Non-smudging duplicating ink. A r m s t r o n g W i l l i a m N. B., K r e d e n t s e r H y m a n S.) [Ontario Research Foundation]. Канад. пат. 512971, 17.05.55

Непачкающая черная краска для копировальной бумаги, наносимая из р-ра, содержит (в вес. ч.): 126 — смеси воска, масла и красителя, 30 — глины-наполнителя (напр., бентонита), 26 — совместимой твердой смолы, устойчивой к окислению и полимеризации (напр., глицеринового эфира гидрированной канифоли), 26 — смеси первичных амидов высших жирных к-т, 1—3 — связующего, образующего пленку за счет испарения р-рителя (напр., этилцеллюлозы N-200) и 172 — ароматич. нефтяного р-рителя с т. кип. 174—215°, в котором перечисленные выше ингредиенты растворимы. К. Беляева

13626 П. Типографские краски и печатные пленки. А д а м с (Printing inks and films printed therewith. A d a m s G e o r g e M.) [The Visking Corp.]. Канад. пат. 517243, 2.10.55

Для печатных пленок применим состав, содержащий бутадиенакрилонитриловый сополимер, полимер типа поливинилхлорида, сополимер винилхлорида с винилацетатом (в котором первый находится в большем коле), сополимер не $>70\%$ винилиденхлорида с винилхлоридом и защитное (против слипания) в-во. Типографская краска содержит цветные пигменты, алкилфосфатное связующее типа триэтил-, три- (*н*-пропил-) и три-(*н*-бутил) фосфатов, 25—33 $^1/_3$% от веса последних растворимого в них сополимера винилхлорид-винилацетата, в котором первый находится в большем

кол-ве (86%), 15—30% от общего веса твердых в-в, связующего, смоляного низколетучего, немигрирующего пластификатора, совместимого с этим сополимером и растворимого в алкилфосфате (напр., полиэфира себациновой к-ты и пропиленгликоля). Типографская краска не содержит летучего р-рителя и оседает (схватывается) на пленке путем абсорбирования алкилфосфата. Б. Шемякин

См. также: Пластики, деструкция 13460. *Трет.*-бутилфенол, получение 13145. Фталевый ангидрид, получение 13164. Кремнийорганич. соед. 13086. Метилолмеламин, получение 13177. Фурановые смолы, св-ва и применение 13472. Смолы из фурилового спирта 13492. Толуол, применение 13077. Декалькомания по резине 13454.

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

13627. **Финский научно-исследовательский лесной институт. Лехто** (The Finnish forest research institute. Lehto Jakko), Indian Pulp and Paper, 1956, **10**, № 9, 449—452 (англ.)

Краткое описание структуры ин-та. В числе 7 отделов этого ин-та имеется технологический, занимающийся изучением хим. состава древесины местных пород. Н. Рудакова

13628. **Самопроизвольное нагревание и возгорание опилок в кучах. Боуз** (Spontaneous heating and ignition in sawdust heaps. Bowes P. C.), Wood, 1956, **21**, № 1, 20—22 (англ.)

Этот процесс, происходящий в результате окисления, чаще наблюдается при хранении опилок во влажном состоянии в высоких рыхлых кучах, в смеси с более крупными отходами древесины при хорошей вентиляции. Рекомендуется хранить опилки в виде невысокого слоя, уплотняя их сверху дорожными катками или бульдозером; целесообразно покрывать кучи слоем плотной земли. Высота куч опилок не должна превышать 6 *м*. Н. Рудакова

13629. **О лигнине и гемицеллюлозах джута. Саркар, Мазумдар** (Note on the lignin and hemicellulose of jute. Sarkar P. B., Mazumdar A. K.), Text. Res. J., 1955, **25**, № 12, 1016—1020 (англ.)

Отмечается существование между лигнином и полиуронидными гемицеллюлозами в волокнах джута связи, которая разрушается при действии разб. NaOH на холоду. В 10%-ном р-ре NaOH при т-ре~20° гемицеллюлозы растворяются больше (15.1% и 11.4%), чем при действии 1%-ного NaOH (7,5% и 5,3%). Полная делигнификация волокон джута без щел. обработки невозможна. Разб. щел. экстракт обезжиренного джута при перегонке давал NH_3 в кол-ве, соответствующем 10% N_2 от веса волокна. М. Чочиева

13630. **Химические исследования по использованию лигнина. Гаррис** (Chemical research on the utilization of lignin. Harris Elwin E.), Forest Prod. J., 1955, **5**, № 5, 345—351 (англ.)

Обзор работ по вопросу использования лигнина из отработанных щелоков целлюлозного произ-ва (сульфитных, сульфатных), гидролизного лигнина и лигнина, содержащегося в древесных отходах. Общее кол-во лигнина по данным автора ~50 000 000 *т* в год. Библ. 52 назв. Приведена дискуссия по этому вопросу. Ю. Вендельштейн

13631. **Сухая перегонка древесины в кипящем слое. Соколова А.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 6, 30—31

Обзор. Библ. 9 назв. А. Х.

13632. **Гидролиз метоксифенолов. Тищенко Д., Фолиадов В., Носова Н.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 9, 1447—1449

Для получения многоатомных фенолов омыляли водн. р-рами калийной щелочи креозотные фенолы (т. кип. 190—220°, содержание OCH_3~10%) и высококипящие фенолы из сухоперегонной березовой смолы Сявского з-да (т. кип. 250—265°, уд. вес. 1,14; содержание OCH_3 24%). Показана возможность получения многоатомных фенолов путем гидролиза неполных метиловых эфиров многоатомных фенолов. Затраченная щелочь может быть возвращена в производственный цикл. А. Хованская

13633. **Выделение фурфурола и летучих фенолов из жижки. Чалов Н. В., Гордон Л. В., Скворцов С. О.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 5, 8—10

Разработан и экспериментально проверен новый режим обесспиртовывания жижки, позволяющий выделить более 90% содержащегося в ней фурфурола (I) в виде фурфурольнофенольных масел и получить повышенного качества метанол-сырец (не дающий опалесценции при разбавлении водой — отсутствие I и фенола). Фурфурольнофенольные масла содержат 50% I и последний выделяют фракционированной разгонкой. Стоимость такого фурфурола будет в 2—3 раза ниже существующей. А. Хованская

13634. **Термическая переработка лигнина гидролизной промышленности. Панасюк В. Г.**, Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, № 75, 133—143

При сухой перегонке гидролизного лигнина хлопковой шелухи (ЛХ) получается уголь, вполне пригодный для активации, и до 2% фенолов (в смоле) от веса лигнина. Выход фенолов повышается при применении вакуум-термич. процесса в жидкой фазе. Пастообразователем для этого процесса служит антраценовое масло; для ЛХ может быть использована своя же сухоперегонная смола. Из смолы ЛХ выделено 9—10% фенолов с преобладанием крезолов. Полученный уголь ЛХ легко активируется, как и полученный при сухой перегонке. А. Хованская

13635. **Расщепление лигнинового комплекса в среде инертного теплоносителя. Чудаков М. И., Сухановский С. И.**, Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, № 75, 121—131

Разработан новый метод щел. расщепления гидролизного лигнина (Л) в среде инертного теплоносителя с миним. затратой щелочи. Сущность метода: Л тщательно смешивали с щел. реагентом и катализаторами в присутствии воды до образования однородной густой и пластичной массы, из которой продавливанием в шнекпрессе через фильеры получали «колбаски» диам. 1—2 *мм*. После их сушки при 105° получали гранулы (влажность 3—4%) для термолиза. В качестве теплоносителя применяли петролатум т. пл. 42—46°. При 200° щел. термолиз приводит к образованию $C_2O_4O_2$ (I). Максим. выход I из Л 34,2% при 150%-ном расходе NaOH на Л. При проведении щел. термолиза при 270° получали протокатеховую к-ту (II). Параллельно с образованием I или II часть лигнинового комплекса выделяется в виде лигниновых к-т или активированного щелоче-растворимого лигнина. А. Хованская

13636. **Карбонизация гидролизного древесного лигнина. Мельников Н. П., Сухановский С. И., Чалов Н. В.**, Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, № 5, 163—171

Приведены выходы угля и летучих продуктов пиролиза при карбонизации аморфного и гранулированного лигнина (Л) в ретортах стационарного типа. В условиях непрерывного процесса карбонизации Л уксусная к-та в парогазах появляется при 260—280° (выделение заканчивается при 330—350°), смола —

при 330°, основная ее часть выделяется при 360—490°, затем выделяются в значительных кол-вах неконденсируемые газы. Приведен рисунок конструкции непрерывнодействующей печи шнекового типа для карбонизации Л. Для гранулирования Л последний увлажняли до 60—65% и пропускали через матрицу с отверстиями нужного диаметра. А. Хованская

13637. **Внедрить многоярусную подсочку леса.** Сергеев М. П., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 6, 22—23

13638. **Канифоль, абиетиновая кислота и их использование в промышленности.** Дюпон (La colophane, l'acide abiétique et leurs usages industriels. Dupont Georges), Técnica, 1955, 29, № 252, 447—451 (франц.)

Описаны хим. свойства канифоли и смоляных к-т (ненасыщенность, способность к этерификации, омылению, окислению) с указанием областей их применения в пром-сти. Отмечается необходимость усиления исследовательских работ по получению на ее основе новых, ценных для пром-сти продуктов, в связи с конкуренцией со стороны продуктов нефтяной пром-сти и пром-сти пластмасс. Н. Рудакова

13639. **Определение показателя преломления смол.** Маркович, Пое (Prilog odrediyanju indeksa loma kod smola. Markovic Dragan, Poje Branko). Acta pharmac. jugosl., 1955, 15, № 4, 175—178 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Описан способ определения показателя преломления канифоли в аппарате Кофлера. Л. К.

13640. **О качестве отечественной экстракционной канифоли.** Николов, Мирева (Върху качеството на нашия екстракционен колофон. Николов Н. Ив., Мирева С.), Тежка промишленост, 1956, 5, № 8, 38—41 (болг.)

Приведены физ.-хим. характеристики экстракционной канифоли, выработанной в 1955 г. (Болгария). А. Х.

13641. **Методы получения щелочного активированного лигнина и применение его в резиновой промышленности.** Сухановский С. И., Чудаков М. И., Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, № 75, 109—119

Активация лигнина (Л) достигается обработкой его щелочью. Оптимальные условия растворения Л: 180°, отношение щелочи к Л равно 40 : 100, гидромодуль 10, время нагревания 4 часа. Растворяется в этих условиях ~85% от исходного Л. При размоле Л на вибромельнице, при всех прочих условиях, он растворяется на 95—96%. Влияние каталитич. добавок (фенол, сульфит, Na_2S, H_3BO_3, гидроперекись изопропилбензола) оказалось малоэффективным. Высказано предположение, что при щел. активации происходит совместное действие сильного гидролизующего агента и термич. деструкции, приводящих к разрыву простых эфирных и углерод-углеродных связей. Щел. активация приводит к деполимеризации Л, отделению низкомолекулярных продуктов автоокисления и распаду большой молекулы Л, наблюдается отщепление метоксильных групп и появление новых гидроксильных групп, обусловливающих растворимость активированного Л в щелочи. А. Хованская

13642. **Оценка антисептиков для древесины. Часть II.** Колли (The evaluation of wood preservatives. Part II. Colley Reginald H.), Bell System Techn. J., 1953, 32, № 2, 425—505 (англ.)

Часть I см. РЖХим, 1954, 19174.

13643. **Вредители древесины и защитные материалы.** Бернхард (I nemici del legno e le vernici di protezione. Bernhard Paul), Ind. vernice, 1955, 9, № 2, 39—42 (итал.)

Для борьбы с вредителями древесины ценными свойствами обладают продукты перегонки каменноугольной смолы, а также нефтяные продукты, напр. мазуты и др. Из числа неорганич. препаратов рассматриваются $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $CuSO_4$, $MgSiF_4$, $ZnSiF_4$ и др. Изложен опыт применения защитных средств для древесины, применяемой в гражданском, промышленном, ж.-д., портовом, шахтном, с.-х. и в др. видах строительства. См. также РЖХим, 1956, 24014. И. Золотницкий

13644. **Коллоидные растворы для консервирования древесины.** Хаутман, Брейн, Дейкейзен (Colloidal solutions for timber preservation. Houtman J. P. W., Bruijn J. A., Jr, Dijkhuizen H.), Timber Technol., 1956, 64, № 2200, 87 (англ.)

Испытаны консервирующие свойства колл. р-ров нафтената Cu или Hg, гидрата окиси Cu и основного сульфата меди на образцах древесины тропич. пород. Практич. применения колл. р-ры иметь не могут. Защитное действие по отношению к различным микроорганизмам оказывают только такие р-ры, размер частиц которых много меньше 2 μ и которые сохраняют устойчивость при соприкосновении с древесиной. Н. Рудакова

13645. **Последние достижения в целлюлозно-бумажной промышленности.** Даве, Маривала (Some recent advances in pulp and paper industry. Dave H. V., Mariwala K. V.), Bombay Technologist, 1955—1956, 6, March, 29—32 (англ.)

Отмечается применение гидравлич. окорки и окорки древесины после рубки на щепу путем суспендирования в подходящей среде и размешивания (отделение коры от щепы вследствие разницы в уд. весах). Целлюлозу получают непрерывной варкой древесины при высокой т-ре и конц-ии в течение 10—15 мин.; приведена схема варки, предложенная Ноланом. Отбелку производят ClO_2 при высокой конц-ии массы. Отработанные щелока упаривают, сжигают с регенерацией хим. реагентов или из них выделяют лигнин с последующим использованием его на произ-во ванилина и других веществ. С. Иванов

13646. **Окорка лиственной древесины и сосны.** Хукс (Barking hardwoods and pine. Hooks Ralph A.), Paper Mill News, 1956, 79, № 25, 130, 132, 152 (англ.)

Даны характеристики наиболее распространенных методов окорки древесины, предназначенной для переработки на целлюлозу, и применяемого для окорки оборудования, а также условия выбора способа окорки. Б. Брахман

13647. **Прочность, формование и пористость.** Скид (Strength formation and porosity. Schied Louis J.), Paper Mill News, 1956, 79, № 12, 43, 44, 46 (англ.)

Освещен опыт работы предприятия фирмы General Superintendent Watervliet Paper Co. Описана схема технологич. процесса и используемого оборудования для произ-ва нейтр. сульфитной целлюлозы (I) из древесины твердых пород (осина, дуб) и переработка I на ряд сортов бумаги (печатные). Регенерационная установка (для щелока) рассчитана на возврат 98% натрия и 86% S. Выход беленой I 62—64%, из дуба — может падать до 50%. Из I получают бумагу высокой прочности при низкой плотности и улучшенных печатных свойствах. М. Белецкая

13648. **Достижения в производстве сульфатной и сульфитной облагороженной целлюлозы.** Джан (Progress in the production of refined cellulose. Jahn Edwin C.), Tappi, 1955, 38, № 10, A194—A197 (англ.)

Обзор. Библ. 32 назв. М. Ч.

13649. **Состав смолы в щепе и опилках балансовой древесины. Смола в паренхимных клетках и смоляных**

каналах. I. Бак, Карлсон (Composition of resin in chips and chipping sawdust from picea excelsa pulpwood. Resin in parenchymatous cells and resin canals I. Back Ernst, Carlson Ove T.), Svensk papperstidn., 1955, **58**, № 11, 415—420 (англ.; рез. швед., нем.)

Определено содержание и состав смолы в щепе и опилках балансовой древесины *Picea excelsa*. Показано, что опилки, отсеянные от щепы, содержат смолы в 3—10 раз больше чем щепа. Чем более сильно измельчены опилки, тем больше смолы они содержат. Смола, содержащаяся в опилках, представляет собой смолу из смоляных каналов древесины. Эта смола по сравнению со смолой, извлеченной из баланса, содержит двойное кол-во свободных к-т, а также эфиров и менее чем половинное кол-во неомыляемых в-в. Л. Коршун

13650. Определение ценности древесины тропических пород для бумажного производства. Петери (Détermination de la valeur papetière des bois tropicaux. Peteri Robert), Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1140—1143 (франц.)

Исследованы тропич. породы древесины (хим. анализ, морфологич. изучение древесных тканей, получение целлюлозы и бумаги из древесины исследуемых пород). Отмечено, что древесина леса, выращенного на старых лесосеках, более пригодна для изготовления бумаги, чем древесина природных лесных массивов. М. Нагорский

13651. Получение целлюлозы из багассы. Васкес (Un procedimiento para obtener pulpa o pasta de papel del bagazo dela caña de azúcar. Vázquez E. Antonio), Bol. ofic. Asoc. técn. azucareros Cuba, 1956, **15**, № 6, 365—376 (исп.)

13652. Производство целлюлозы из тростника в Китайской Народной Республике. Фотеев С. П., Бум. пром-сть, 1956, № 8, 25—26

Приведена схема подготовительного отдела для получения сечки тростника и схема варочного отдела. Общие потери в подготовительном отделе составляют 3,0—3,5% от веса тростника. Варки производят главным образом сульфитным способом. К-ту приготовляют на магниевом основании, так как кальциевое менее пригодно. Варки ведут при низкой крепости варочной к-ты. Общее содержание SO_2 в варочной к-те $\sim$3%. Отношение связанного SO_2 к свободному $\sim$2 : 1. Продолжительность варки 1 час. 40 мин.—2 часа 45 мин., начальная т-ра 92°, конечная 160—164°. Общий оборот котла 5 час. 56 мин. А. Хованская

13653. О расширении сырьевой базы для целлюлозно-бумажной промышленности. Венцко (O rozszerzenie bazy surowcowej dla przemysłu celulozowo-papierniczego. Więcko Edward), Przegl. papiern., 1956, **12**, № 4, 95—100 (польск.)

Обзор по использованию однолетних растений (соломы зерновых, сурепицы, мака, мальвы, камыша и др.). Библ. 36 назв. Л. П.

13654. Влияние весенней и осенней древесины на качество бумаги. I. Имамура (第1報. 春材及び秋材が紙の強度的性質に及ぼす影響. 今村力造), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan., 1953, **9**, № 1, 11—14 (япон.; рез. англ.)

Из весенней и летней древесины Karamatus получали крафт-целлюлозу (Ц). Ц весенней древесины имела высокую прочность на растяжение, низкое сопротивление надрыву и слабо фибриллировалась в процессе размола; Ц летней древесины обладала низкой прочностью на растяжение, высоким сопротивлением надрыву и заметно фибриллировалась при размоле. Исходная древесина дает смесь этих двух различных волокон. Л. Михеева

13655. О сульфитной варке сосновой древесины. Розенбергер Н. А., Бум. пром-сть, 1956, № 4, 5—10

Проведен ряд опытов с целью исследования режима сульфитной варки (с ядровой сосновой древесиной с предварительной обработкой ее формальдегидом для устранения действия пиносильвинов, с к-той с повышенной конц-ией растворенной и связанной SO_2, с к-той на смешанном кальций-аммониевом основании, с вакуумированной щепой, с пропиткой после заварки при 90 и 110°, из смеси ядровой и заболонной древесины при различных отношениях 6 : 4 и 4 : 6). Рекомендуется в результате полученных данных следующий режим получения сосновой целлюлозы при одноступенчатой варке с к-той на кальциевом или смешанном основании: окорка на корообдирках трения; мелкая однородная щепа, крепкая варочная к-та (не менее 80 *г/л* всего SO_2; повышенная конц-ия связанного SO_2 (15—16 *г/л*); возможно более высокое давление в котле; принудительная циркуляция варочного щелока; пропитка при 90 и 110°; конечная т-ра варки не выше 130°; опорожнение котла вымывкой или выдувкой при давлении не выше 2 *ат*; ступенчатое сортирование с применением современных вибрационных сортировок. При сульфитной варке сосновой древесины с долей ядра $\sim$40% кол-во непровара в щепе составляет 5—10%; если в щепе 60—65% ядровой древесины, непровар увеличивается до 10—15%. Отмечены недостатки этого способа (длительность варки, пониженный выход в связи с увеличением непровара; жесткость и неоднородность целлюлозы, нестабильность щелока). Для радикального решения проблемы сульфитной варки рекомендуется использовать к-ту на натриевом или аммониевом основании. Л. Михеева

13656. Автоматизация сдувок из варочных котлов при сульфитной варке целлюлозы. Ворошилов М. С., Солюс Н. Г., Бум. пром-сть, 1956, № 2, 15—16

Описана схема автоматизации процесса сдувок из всех котлов варочного цеха. Автоматизация осуществляется при помощи стандартного регулятора давления типа 04-МГ-410 и регулирующего клапана из кислотоупорного материала типа КЯ-16/150 с пневматич. сервоприводом. Для предотвращения засорения регулирующего клапана и холодильника на линии сдувки установлен фильтр с металлич. сеткой. Указаны преимущества новой схемы: сохраняется максимально одинаковое давление в котлах, что обусловливает равномерную подачу пара в котел, уменьшает колебание давления пара в паровой магистрали и облегчает работу ТЭЦ; улучшается работа регенерационной системы и сокращаются потери SO_2; улучшается качество целлюлозы, вследствие равномерного прогрева. Л. Михеева

13657. Изучение целлюлозы. 2. Влияние концентрации водородных ионов сульфитной варочной жидкости на сульфирование лигнина. Курияма, Мори (パルプに關する研究・第 2 報・木材リグニンのスルホン化量と亜硫酸藥液の H^+ イオン濃度・粟山捨三, 森見二), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 7, 499—501 (япон.)

Проведены опыты по сульфированию различными способами древесины красной сосны. Степень сульфирования определяли по содержанию серы. Установлено, что конц-ия ионов Н определяет предельное кол-во вошедших в р-цию сульфогрупп. Часть I, см. РЖХим, 1956, 14540. Левин

13658. Отношение слабосульфитированной древесины к медноаммиачному раствору. Рихценхайн, Абрахамссон, Дрюселиус (Über das Verhalten von niedrig sulfitiertem Holz gegen Cuproxamlösung. Richtzenhain Hermann, Abrahamsson Birgitta, Dry-

selius Elisabeth), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 13, 473—477 (нем.; рез. англ., швед.)

Еловая сульфитированная древесина (при pH 6—4,14 до 38 час. при 115 и 135°) растворялась в медноаммиачном р-ре. Кол-во нерастворившегося остатка изменялось от 37 до 7% от веса исходной древесины. Нерастворимый остаток содержал примерно одинаковые кол-ва лигнина и углеводов. Гидролиз сульфитированной древесины способствует более полному ее растворению. Присутствие кислорода при обработке медноаммиачным р-ром увеличивает растворение древесины. Часть лигнина переходит в р-р в виде лигносульфоновой к-ты. Обсуждено существование хим. связи между лигнином и углеводами. М. Нагорский

13659. **Предварительные исследования щелочной варки бамбука.** Спроулл (Preliminary investigations on alkaline pulping of bamboo. Sproull Reavis C.), Tappi, 1955, **38**, № 10, 595—596 (англ.)

Приведены режимы щел. варки различных образцов бамбука, выходы целлюлозы и ее свойства. М. Чочиева

13660. **К вопросу о влиянии водного предгидролиза древесины сосны на целлюлозные волокна, выделенные из нее сульфатным способом.** Корчемкин Ф. И., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 9, 1440—1442

Водный предгидролиз древесины сосны способствует получению по сульфатному способу целлюлозных волокон с разрушенными (ослабленными) наружными слоями по сравнению с волокнами, получающимися в тех же условиях, но из древесины, не подвергнутой предгидролизу. Предгидролиз положительно влияет на реакционную способность сульфатных целлюлоз при переработке их на вискозу. Гидролиз проводился в автоклаве в течение 2,5 час. при т-ре масляной бани 150°. А. Хованская

13661. **Полуцеллюлоза и ее применение как товарного полуфабриката.** Фредриксен (Semichemical pulp and its possibilities as a market pulp. Fredriksen Olaf), Norsk. skogind., 1955, **9**, № 4, 132—135 (англ.)

Приведены способы получения полуцеллюлозы (ПЦ) и ее отбелки, а также свойства и применение. ПЦ в США получают в основном нейтрально-сульфитным способом, при pH р-ра ~7, причем предпочтительно используют лиственные породы. Варочным реагентом является сульфит натрия, буфером служат карбонат или бикарбонат натрия и зеленый щелок крафтцеллюлозного произ-ва. Расход хлора при отбелке ПЦ высокий (12—20% от веса небеленой ПЦ). ПЦ не используют лишь в ограниченном числе бумаг. Самостоятельный способ регенерации нейтрально-сульфитных щелоков еще не разработан (регенерация производится совместно с сульфатными щелоками). М. Белецкая

13662. **Непрерывная варка древесной полуцеллюлозы в трубчатом аппарате.** Медведев П. А., Бум. пром-сть, 1956, № 9, 11—14

Разработан технологич. режим непрерывной варки полуцеллюлозы из осиновой и буковой древесины, а также пихто-еловых отходов деревообрабатывающего произ-ва. Приведена и описана схема установки для непрерывной варки полуцеллюлозы. А. Хованская

13663. **Современные способы отбелки в целлюлозно-бумажной промышленности.** Берндт (Moderne Bleichverfahren in der Papier- und Zellstoffindustrie. Berndt W.), Algem. Papier-Rundschau, 1956, № 12, 580, 582 (нем.)

Отбеливающие средства: Na_2O_2 и ClO_2 являются сильными окислителями. Na_2O_2 отбеливает, не оказывая влияния на основные составные части отбеливаемого материала; ClO_2 начинает отбеливать лишь после растворения и удаления лигнина. Автор доказывает бо́льшую выгодность применения Na_2O_2. Г. Брахман

13664. **Трехступенчатая отбелка сульфитной целлюлозы с промежуточной щелочной обработкой.** Йиме, Ротамель (Beitrag zur Kenntnis der Dreistufenbleiche von Sulfitzellstoffen mit alkalischer Zwischenbehandlung. Jayme Georg, Rothamel Ludwig), Wochenbl. Papierfabr., 1954, **82**, № 11, 421—426 (нем.)

Рассмотрено значение щел. обработки при трехступенчатой отбелке и приведены данные о влиянии отбелки на химич. и физ.-мех. свойства целлюлозы. Г. Брахман

13665. **Изучение процесса отбелки полубеленой сульфатной целлюлозы двуокисью хлора.** Гаррисон, Калкинс (A study of variables affecting chlorine dioxide bleaching of semibleached sulphate pulp. Harrison Ward D., Calkins C. R.), Tappi, 1955, **38**, № 11, 641—648 (англ.)

Отбелку целлюлозы (Ц) в стандартных условиях проводили при 68°, конц-ии массы 14,0%, конц-ии ClO_2 0,55% и атмосферном давлении в течение 2 час. Установлено, что прочность Ц изменяется мало с изменением т-ры в пределах до 82,2°; повышение т-ры и увеличение продолжительности отбелки (свыше 2 час.) вызывает небольшое увеличение белизны. Дополнительное кол-во ClO_2 по сравнению со стандартным вызывает небольшое, но вполне заметное увеличение белизны Ц. Давление (свыше 2,1 *кг/см²*) и конц-ия массы (выше 14%) не влияет на прочность Ц и не увеличивает ее белизны. Введение NaOH (больше чем в стандартных условиях) и последовательное повышение pH в процессе отбелки снижает степень белизны Ц. Первоначальная степень белизны Ц не оказывает значительного влияния на конечную белизну (в стандартных условиях). Л. Михеева

13666. **Отбелка крафт-целлюлозы перекисями.** Нореус, Хелла (Bleaching northern kraft with peroxides. Noreus R. E., Hella R. P.), Tappi, 1955, **38**, № 10, A168—A170 (англ.)

Рекомендуется 4-ступенчатая схема отбелки крафт-целлюлозы (Ц) Na_2O_2 (I): хлорирование в кислой среде; хлорирование с последующей нейтр-цией р-ром извести; обработка р-ром I (0,8% I, 2% Na_2SiO_3 42° Bé, 0,12% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ на воздушно-сухую Ц, конц-ия массы 11%, считая на воздушно-сухую Ц, т-ра 71,1°); добелка р-ром гипохлорита кальция (0,4% хлора на воздушно-сухую Ц). Отбелка I позволяет повысить степень белизны Ц от 78—75 до 81—82 без потери ее крепости. Дополнительная отбелка крафт-Ц для повышения степени белизны Ц от 81—82 до 84—85 проводится путем пропитки пачки Ц р-ром, содержащим (на воздушно-сухую Ц) 0,4% 50%-ной H_2O_2, 2,5% Na_2SO_3 42° Bé и 2,268 *кг* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ на 4546 *л* р-ра. Л. Михеева

13667. **Исследование реакционной способности древесной целлюлозы.** Солечник Н. Я., Бакк А. А., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 5, 768—774

Реакционную способность (РС) исходных целлюлоз (Ц) (хлопковой, сульфитной и сульфатной) характеризовали кривыми скорости их ацетилирования, а также определениями фильтруемости вискозных р-ров. Установлено, что одним из главных факторов, влияющих на РС древесной Ц, является ее фракционный состав. В особенности важно содержание фракций со степенью полимеризации (СП) до 200 и >1200. Наименьшая РС наблюдается у Ц, содержащих больше фракций со СП>1200 и меньше фракций со СП до 200. При полном отсутствии фракций со СП до 200 Ц нереакционноспособна и непригодна для вискозного произ-ва. Фракции со СП свыше 1200 снижают фильтруемость вискозных р-ров. Кол-во поперечных связей между макромолеку-

лами Ц влияет на РС в меньшей степени, чем длина макромолекул. РС целлюлозы (сульфатной) при ксантогенировании повышается активацией ее при 50° разб. минер. к-той (1%-ной соляной) в течение 6 час. Л. Михеева

13668. О реакционной способности целлюлозы. Сивохин С. П., Бум. пром-сть, 1956, № 2, 6—9

Реакционная способность целлюлозы (РСЦ), по мнению автора, не может быть в достаточной степени увеличена режимом варки. РСЦ может регулироваться независимо от условий варки путем разрушения первичной оболочки волокна острым паром в шнеках перед облагораживанием, конц-ия массы при этом должна быть не ниже 10—12%. Показано, что РСЦ не зависит от вязкости целлюлозы; увеличение времени облагораживания, против обычного не изменяет РСЦ, увеличение расхода каустика на облагораживание также не оказывает достаточного влияния на РСЦ. А. Михеева

13669. Технические аспекты проблем использования отходов в целлюлозно-бумажной промышленности. Гем (Technical aspects of waste treatment problems in the pulp and paper industry. Gehm Harry W.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 5, 152—157 (англ.)

Приведены данные о росте продукции сульфитцеллюлозных з-дов США с 1937 по 1952 г. и о снижении отходов произ-ва за счет их использования (лигносульфонаты, ванилин и др.) и применения контрольной аппаратуры в произ-ве. Отмечается большой прогресс в развитии выпарных и сжигающих регенерационных систем для регенерации хим. реагентов в сульфитном процессе с использованием магниевого, аммонийного и кальциевого основания. С. Иванов

13670. Регенерация сульфитных щелоков. Коллинс (A sodium base sulfite recovery process. Collins T. T., Jr), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1956, 19, № 1, 92—93 (англ.)

Приведены схемы регенерации отработанных сульфитных щелоков. Г. Брахман

13671. Идентификация компонентов сульфитного щелока, полученного при варке древесины ели. Квасничка, Мак-Лафлин (Identification of spruce sulphite liquor components. Kvasnicka E. A., McLaughlin R. R.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 4, 637—645 (англ.)

Сульфитный щелок экстрагировали бутилацетатом. Фракционированием экстракта р-рителями и хроматографией изолированы и идентифицированы: ванилин; 1-(3-метокси-4-оксифенил)-пропандион-1,2; дигидроконифериловый спирт; 3,3′-диметокси-4,4′-диоксистильбен (небольшие кол-ва) и новое фенольное соединение $C_{20}H_{24}O_5$ с т. пл. 134° и спектрами (УФ и ИК), близкими к спектрам дигидроконифериловогo спирта. М. Чочиева

13672. Изучение лигнина, извлеченного в процессе нейтральной сульфитной варки осины. Стоун (A study of the lignin removed during a neutral sulphite cook of aspen. Stone J. E.), Tappi, 1955, 38, № 10, 610—612 (англ.)

Варочные щелока, извлеченные через 30, 60, 90, 120, 150, 180 и 210 мин. от начала варки, окисляли нитробензолом в щел. среде, путем нагревания смеси в бомбе при 160°, ~2 час. Параллельно проводили окисление древесной муки *Populus tremuloides*. Выходы ванилина и сиреневого альдегида (I) определяли спектрофотометрически. Отношение их беспрерывно менялось в течение всей варки. В начале варки (через 30 и 60 мин.) I не был обнаружен в щелоке, но затем кол-во его в р-ре быстро увеличивалось по сравнению с ванилином. В конце варки (через 210 мин.) отношение ванилина к I составляло 1 : 1,9. По отношению к содержанию лигнина в щелоке выход ванилина в течение всей варки был примерно постоянным, а выход I беспрерывно увеличивался. М. Чочиева

13673. Молочнокислое сбраживание сульфитных щелоков. Маливанкова (Mléčné kvašení sulfitových výluhů. Malivánková Vlasta), Papír a celulosa, 1954, 9, № 5, 111—113 (чеш.; рез. русс.)

Описан способ сбраживания сахаров сульфитных щелоков на молочную к-ту (I). Выход I (в виде Ca — соли I) с примесью 2%-ной CH_3COOH доходит до 93% от сахаров. После переработки полученного молочнокислого Ca (упаривание, разложение H_2SO_4, удаление $CaSO_4$, экстракция фильтрата амиловым спиртом при 90°, отгонка CH_3COOH, упаривание) получают сырую молочную к-ту, содержащую 6% примесей. Л. Песин

13674. Потери при выпаривании сульфатного черного щелока. Басберг (Zur Frage der Verluste bei Abgaseindampfung der Sulfat-Schwarzlauge. Basberg A.). Das Papier, 1955, 9, № 718, 131—132 (нем.; рез. англ., франц.)

Сопоставляются потери S и теплотворной способности конц. черного щелока при использовании дисковых и многокорпусных выпарных аппаратов. Сделан вывод, что в выпарном аппарате дискового типа потери S и снижение теплотворной способности щелока более значительны. М. Белецкая

13675. Пути усовершенствования энергетического хозяйства сульфатно-целлюлозного производства. Соломко В. С., Бум. пром-сть, 1956, № 4, 15—17

Рекомендуется организация теплоэнергетич. хозяйства с учетом рационального использования внутренних ресурсов по замкнутой схеме. Даны указания по отдельным стадиям произ-ва. В частности, для выпарных установок рекомендуется использовать длиннотрубные аппараты пленочного типа и упаривание черного щелока до 55—65% сухих в-в перенести на каскадный или циклонный испаритель за счет тепла дымовых газов. При выполнении предлагаемых мероприятий общий расход пара по всему произ-ву будет составлять 5.5 *т* на 1 *т* товарной целлюлозы. Л. Михеева

13676. Карбоксильные группы в щелочном лигнине. Никитин В. М., Оболенская А. В., Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, № 75, 79—82

Для выяснения этого вопроса применили метод получения сложных эфиров лигнина (Л) с последующим омылением щелочью и хемосорбционный метод определения содержания карбоксильных групп в исходном Л. Сложные эфиры получали 3 способами (обработка метиловым или этиловым сп. в присутствии H_2SO_4, йодистыми алкилами Na- или K-солей щел. лигнина, диазометаном). Карбоксильные группы в Л определяли по разности содержания алкоксильных групп в эфире Л до и после омыления. В этилированном Л определено 2,5% алкоксильных групп, что соответствует содержанию одной COOH-группы на 1240 *г* Л. Метилированный Л содержал 2,4% метоксильных групп, что соответствует содержанию одной COOH-группы на 1290 *г* Л. Таким образом показано, что щел. Л (натронной и сульфатной варки) содержит ~ одной COOH-группы на молекулярный вес Л 1200—1300. А. Хованская

13677. Характеристика хлора в хлорлигнинах. I. Полчин (Charakteristika chlóru v chlórligninoch. I. Polčin Ján), Chem. zvesti, 1956, 10, № 7, 450—459 (словац.; рез. русс., нем.)

Исследована кинетика отщепления хлора в хлорлигнинах (ХЛ). При омылении ХЛ водой или р-ром Na_2CO_3 отщепляется хлор, связанный в алифатич. цепи, что указывает на его большую лабильность. Реакционноспособность хлора алифатич. цепи лигнина

определяется характером углерода и соседними функциональными группами. А. Хованская

13678. **Быстрый способ определения общего содержания твердых веществ в концентрированном щелоке от аммонийбисульфитной варки. Уивер** (A rapid total solids determination for concentrated ammonium bisulphite spent liquor. Weaver Robert W.), Tappi, 1956, **39**, № 1, A138—A139 (англ.)

Метод предназначен для производственного контроля работы выпарных установок и основан на определении уд. веса щелока с последующим использованием диаграммы: конц-ия щелока — уд. вес. Диаграмму составляют заранее на основании определений в большом кол-ве проб щелока содержания твердых в-в по TAPPI T 629 m-49 и уд. веса при определенной т-ре. Показан способ построения диаграмм. Для определения уд. веса применяют: стакан из стекла пирекс или стальной цилиндр высотой 38 *см* и внутрен. диам. 3,8 *см*; набор ареометров со шкалами в пределах 1,05—1,40 и термометр. Температурная поправка к уд. весу также находится по соответствующей диаграмме. Г. Брахман

13679. **Анализ щелоков для сульфатной варки. Венемарк** (Om vitlutsana lyser. En elegant driftsmetod Sulfitets inverkan vid acid imetrisk titrering. Venemark Emil), Svensk papperstidn., 1954, 57, № 6, 194—203 (швед.; рез. англ., нем.)

13680. **Некоторые новые исследования в области бумажного производства. Кемпбелл** (Some recent basic research in papermaking. Campbell W. Boyd), Tappi, 1956, **39**, № 1, A147 — A151 (англ.)

Дан обзор по вопросам: 1) изменения внешней поверхности волокна при размоле бумажной массы (приводятся численные значения величины удельной поверхности различных волокнистых материалов, вычисленные по скорости фильтрации на основании ур-ния Козени), 2) распределения волокон в волокнистой суспензии и флокуляции при отливе на бумагоделательной машине (работы Мезона), а также 3) исследования в области изучения физ.-хим. свойств бумаги. С. Иванов

13681. **Новое в производстве бумаги и картона. Льюис** (New developments in converting paper and board. Lewis R. L.), Tappi, 1954, **37**, № 6, 139A (англ.)

Перечислены сорта бумаги, полученные с применением синтетич. смол, восков, стекловолокна. М. Б.

13682. **Основы бумажного производства. Часть 4. Влияние гаучпресса, мокрого пресса, движения, а также высушивания на прочность бумажного полотна. Часть 5. О совместном влиянии физических воздействий на формование бумажного полотна и готовность бумаги. Фибигер** (Grundlagen der Papierherstellung 4. Über die Wirkung der Gautsche, der Naßpressen, der Züge sowie des Trocknens auf die Festigkeitseigenschaften der Papierbahn. 5. Über das Zusammenwirken physikalischer Einflüsse auf die Blattbildung und Fertigung des Papiers. Fiebiger Harald), Wochenbl. Papierfabr., 1954, 82, № 1, 7—9; № 5, 147—150 (нем.)

Часть 3 см. РЖХим, 1957, 6289. А. Х.

13683. **Влияние натяжения при сушке на свойства бумаги. Брехт, Потман** (Der Einfluß der beim Trocknen von Papier herrschenden Zugkräfte auf das Verhalten des Papiers. Brecht Walter, Pothmann Dieter), Das Papier, 1955, **9**, № 17—18, 429—437 (нем.; рез. англ., франц.)

Бумага (Б) в процессе сушки при натяжении подвергается действию двух противоположно направленных сил; растяжению (удлинению) под действием натяжения полотна и усадке, обуславливаемой сокращением размеров волокна при снижении влажности. Установлено, что удлинение Б в процессе сушки (при натяжении) тем больше, чем меньше содержание в ней сухого в-ва, вследствие чего оно особенно проявляется в начале сушильной части машины. Натяжение Б при сушке также препятствует последующей ее усадке, которая наиболее сильно проявляется при содержании абс. сухого в-ва в Б ~60—70%. Влияние натяжения и усадки бумажного полотна (при его сушке) на механич. прочность Б представлено многочисленными диаграммами. Начало см. РЖХим, 1956, 59897. М. Белецкая

13684. **Лабораторное изучение использованных мокрых сукон бумагоделательной машины. Арнолд, Рифстал, Грант** (Laboratory studies on used paper machine wet felts. Arnold George C., Riefstahl D. L. Jr, Grant N. S.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 3, 277—282 (англ.)

Исследована скорость водоотдачи, впитывающая способность, толщина и объемный вес, содержание золы и в-в, экстрагируемых спиртом. Удаление загрязнений лучше всего достигается промывкой сукон кислыми соединениями с последующей промывкой их после полоскания щел. соединениями. Метод достаточно эффективно применяется в произ-ве. Изучение износа ткани сукна проводилось снятием профиля, веса и толщины ткани по ширине сукна. Выявлено влияние состояния поверхности прессовых валов и качества шлифовки валов на износ сукон. Причиной износа может быть неравномерность запрессовки и неисправность работы автоматич. устройства присадки прессовых валов. Приведена методика отбора образцов, их хранение и испытание. С. Иванов

13685. **Испытания сукон бумагоделательной машины. Лабораторные опыты по забиванию сукон. Дрешер, Кристенсен** (Performance of paper machine wet felts III. Experimental plugging of felt strips in the laboratory. Drescher R. F., Christensen Clyde M.), Tappi, 1955, **38**, № 2, 115—120 (англ.)

Исследованы причины забивания сукон. Установлено, что канифоль, каолин, гидролизаты шерсти, смесь канифоли с каолином и крахмал вызывают забивание сукон, степень которого уменьшается в порядке перечисленных материалов. Использование препарата «BSM-II» для устранения бактерий, грибков и других микроорганизмов уменьшает степень забивания (на 30—50%) всеми материалами, за исключением крахмала. Бактерии в значительной степени способствуют забиванию сукон. М. Белецкая

13686. **Исследование основ формования бумажного полотна на сетке круглосеточной бумажной машины. Стенберг, Бергстрём, Ченшорд** (Model experiments of sheet formation on the cylinder wire. Steenberg Borje, Bergstrom Jan, Kjensjord R. I.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, 55, № 13, 109—118 (англ.) См. также РЖХим, 1956, 37821

13687. **Влияние наполнителей на свойства бумаги и их удержание. Милчев** (Влияние на пълнителите върху свойствата на хартията и тяхното задържане. Милчев Георги М.), Тежка пром-ст, 1953, 2, № 6, 44—52 (болг.)

13688. **Воздухопроницаемость (общий обзор). Белл** (Air permeability: A general review. Bell J. H. B.), World's Paper Trade Rev., 1955, **143**, № 16, 1309—1310, 1312 (англ.)

Описаны приборы для измерения воздухопроницаемости бумаги (Б) с изложением теоретич. основ этого определения. Рассмотрено влияние проклейки Б на ее воздухопроницаемость и влияние величины последней на прочность покровного слоя мелованных Б, на их пылимость и маслоемкость. М. Белецкая

13689. Долговечность бумаги. Фаульхабер, Петшик (Über die Dauerhaftigkeit von Papier. Faulhaber Mat, Pietrzyk Kurt), Wochenbl. Papierfabr., 1956, 84, № 3, 75—82; № 4, 111—117 (нем.)

При испытании бумаги (Б) на долговечность, ее подвергают искусств. старению путем: 1) нагревания при 105° в электрич. печи в течение 72 час.; 2) облучения УФ-светом; 3) воздействия воздуха, содержащего SO_2; 4) выдерживания в атмосфере кислорода под давл. 15 *am* в течение 10 дней и т-ре 50—60°; 5) воздействия циркулирующего воздуха с относительной влажностью 45% и при 38° в течение 200 суток. Предложен прибор, в котором Б в течение определенного времени (от 45 до 180 суток) подвергается действию влажного воздуха (относительная влажность 75%), кислорода или другого агрессивного газа, напр. SO_2, при 37—38°. Приведено устройство прибора и методика испытаний. После искусств. старения Б определяют ее разрывную длину, излом, продавливание, раздирание, белизну, медное число, содержание α-целлюлозы и степень полимеризации. Мерой долговечности Б служит относительная величина падения показателей, выраженная в процентах от исходной. Приведены данные об изменении ряда показателей (растяжение при разрыве, сопротивление излому, сопротивление продавливанию, сопротивление раздиранию), полученные после старения по приведенной методике и при нагревании Б до 105° в электрич. печи (американская методика).

С. Иванов

13690. Использование оборотных вод на канадской бумажной фабрике. Кросс (Water conservation at Dalhousie. Cross H. M.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1953, 54, № 11, 134—135 (англ.)

13691. Оценка стоимости обработки оборотной воды. Кейлис, Китинг (Estimating costs for white water treatment. Calise V. J., Keating R. J.), Tappi, 1955, 38, № 11, 697—701 (англ.)

При выборе оборудования для улавливания волокна из оборотных вод учитывают: 1) требования, предъявляемые к сбрасываемым сточным водам; 2) качество воды и конц-ии массы в произ-ве и 3) тип улавливающего аппарата. Выбор типа оборудования ограничен: аппаратами фильтрующего типа без предварительной обработки воды; отстойниками, работающими по принципу осаждения волокна с хим. обработкой для коагуляции или без нее; флотационными аппаратами с предварительной обработкой воды хим. реагентами и аэрацией. Даны принципиальные схемы установок, анализ их работы и стоимость, подсчет которой необходим для определения рентабельности процесса обработки оборотных вод.

С. Иванов

13692. Бумага для автоматов пищевой промышленности. Фляте Д. М., Бум. пром-сть, 1956, № 4, 22—25

Приведены требования к бумаге — основе для изготовления бутылок под молоко, для стаканов под мороженое и для полужестких коробок под сыпучие продукты.

Л. Михеева

13693. Применение суспензий полиамидных смол в качестве защитного покрытия бумаги. Браун (The use of polyamide resin suspensoids as protective coating for paper. Brown Wilson F.), Tappi, 1955, 38, № 12, 739—744 (англ.)

Листы, покрытые водн. суспензией полиамидной смолы (1,27 *кг* на стопу), непроницаемы для масла земляного ореха в течение 1000 час. при 23° и 50%-ной относительной влажности. Покрытие (3,8 $г/м^2$) из смеси, содержащей 1% метилцеллюлозы проницаемо для водяного пара при испытании в течение 24 час. при 38° и 90—95%-ной относительной влажности; увеличение кол-ва метилцеллюлозы, так же как и применение глины приводит к повышению проницаемости для водяного пара. Введение в покрытие микрокристаллич. воска дало отрицательные результаты: слабощел. эмульсии воска осаждаются при смешивании с слабокислыми суспензиями смол. Приведены данные о вязкости суспензий, являющихся, видимо, псевдопластич. материалом, приобретающим тиксотропные свойства при добавлении метилцеллюлозы. Предложен шабер для нанесения покрытия на прозрачные, гидратированные бумаги.

Ю. Вендельштейн

13694. Применение крахмала в бумажной промышленности. Рёдерер (Verwendung von Stärke in der Papierindustrie. Roederer Helmut), Das Papier, 1956, 10, № 5—6, 77—83 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны различные способы применения крахмала и крахмальных продуктов при произ-ве бумаги, ее переработке и эффект, который достигается применением этих материалов. Разработан непрерывный способ приготовления крахмального клея. Для повышения удержания крахмала в бумаге рекомендуют использовать для проклейки крахмально-мыльный комплекс. Установлено, что различные виды крахмала ведут себя различно при осаждении $Al_2(SO_4)_3$. Крахмально-мыльный комплекс из кукурузного крахмала осаждается в этих условиях количественно, другие виды крахмала осаждаются в меньших кол-вах. Расход крахмала в 1950 г. в США составил 230 000 *т*.

С. Иванов

13695. Использование новых химических реагентов в бумажной промышленности. Бартел (Progress report on paper chemicals. Barthel J. C.), Paper Mill News, 1955, 78, № 52, 42, 44 (англ.)

Отмечается применение жидкого $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ (I), представляющего собой 49%-ный р-р (36° Be). Стоимость 1 *т* I ниже стоимости сухого I на 2—4 доллара. Применение I не требует спец. установок для разведения и хранения. Приведена схема установки, используемой для подвода I к ротаметру. Для произ-ва жиронепроницаемых бумаг (Б) и картона используют эмульсии анионной смолы «CYPEL». Последнюю применяют для поверхностного покрытия одну или в сочетании с крахмалом, казеином, протеинами сои и дисперсиями метил- и каброксиметилцеллюлозы. Сушку покрытия проводят при ~55°. Для увеличения смачиваемости и смягчения поверхности влагопрочных Б используют новое в-во «CYNOL» в кол-ве 0,03—0,3% к весу волокна (в ролл или на проклеивающем прессе). Использование смолы «Melostrenght» (сухой порошок с содержанием .97—100% твердого в-ва) позволяет изготовлять более мягкую, с лучшими абсорбционными свойствами Б. Переработку брака влагопрочных Б осуществляют на различном разбивающем, размольном оборудовании или варкой в котлах, но во всех случаях необходимо использование пара и сернокислого алюминия.

М. Белецкая

13696. Кремнеземные наполнители в бумажной промышленности. Подшус, Клейн (Kieselsäurefüllstoffe in der Papierindustrie. Podschus Ernest, Klein Caspar), Das Papier, 1955, 9, № 23—24, 584—587 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны появившиеся за последние годы в США новые наполнители для бумаги. Они представляют, в основном, кальциевые силикаты и выпускаются под разными марками, напр., «Silene» и «Baysical». Состав последнего (в %): SiO_2 65,0; Al_2O_3 0,4; CaO 16,0; Na_2O 2,0; CO_2 5,0; H_2O 11,0; NaCl 1,0. Эти наполнители обладают свойствами оптически отбеливающих в-в, хорошо удерживаются волокном и не ослабляют бумагу. Они успешно конкурируют с окисью титана и в настоящее время получают распространение в Германии.

М. Нагорский

13697. Требования к качеству основы для гофрированного картона. Нумеров Б. Н., Бум. пром-сть, 1956, № 2, 9—13

Наружные гладкие слои трехслойного картона изготовляют из картона весом 250—240 $г/м^2$, внутренний, гофрированный — из бумаги весом 125—200 $г/м^2$. Слои склеивают жидким стеклом (уд. в. 1,45—1,5). В зарубежной практике используют крахмальный клей, или крахмальный клей, модифицированный фенольно-формальдегидной смолой, когда не допускается разбухание клеевой пленки в воде. Для повышения водоустойчивости тары применяют склеивание слоев битумными пленками, используют битумированный картон, или обработанный меламиновыми и другими смолами. При испытании тары определяют максим. нагрузку при сжатии ящиков в статич. условиях (испытание проводится в прессе с измерением нагрузки) и проверяют прочности при сбрасывании (во вращающемся барабане с перегородками для перебрасывания ящика). Гофрированный картон должен выдерживать, не давая трещин и расслоений вблизи линии изгиба, не менее 10 двойных перегибов при перегибе на 180°. Крайние значения показателя сопротивления продавливанию (как основного показателя ГОСТ'а) у картона различных марок и веса 1 $м^2$ установлены: 2,5 и 8 $кг/см^2$, а бумаги—1,7 и 4 $кг/см^2$. Величина показателя сопротивления излому в среднем по обоим направлениям для картона различных марок установлена 60—500 двойных перегибов. Колебания влажности картона 6—10% (оптимальная 8%). ГОСТ'ом установлены пониженные допустимые отклонения толщины по ширине рулона. Норма впитываемости при 5-минутном погружении образца в воду 25—65%. Отслоение поверхностного слоя картона при прохождении его по плитам гофренного агрегата не допустимо ГОСТ'ом. Предусмотрен выпуск картона четырех марок, картон высшей марки должен вырабатываться из 100%-ной сульфатной целлюлозы. Л. Михеева

13698. Использование смол при изготовлении плит из древесной мелочи, получаемой в дисковой мельнице. Кук, Фрашор (Resin application in attrition-mill type particle board. Cooke W. H., Frashour R. G.), Forest Prad. J., 1955, 5, № 4, 214—218 (англ.)

Для опытов применяли сухую и влажную измельченную древесину. Смолу, жидкую или в виде порошка, вводили в разных кол-вах до или после размола древесины (отходы фанерного произ-ва). Увеличение кол-ва смол от 4 до 6% улучшало все показатели плит. Аналогично влияло на показатели (за исключением устойчивости к влагопоглощению (УВ)) введение жидкой смолы. Введение порошкообразной смолы улучшало УВ. Плиты из влажного древесного материала имели лучшее сопротивление разрыву и лучшее УВ. Плиты из сухой древесины отличались бо́льшим постоянством размеров. М. Нагорский

13699. Применение коррозионноустойчивых материалов в бумажном производстве. Лайдик (The application of noncorrosive materials. Lydick George R.), Tappi, 1954, **37**, № 3, 162A — 164A (англ.)

13700. Конструкция изоляционной камеры (изолярия). Патнем (Construction of an isolarium. Putnam A. H.), Tappi, 1955, **38**, № 12, 163A — 165A (англ.)

Описана конструкция камеры, предназначенной для проведения исследовательских работ по изучению свойств бумаги при различной относительной влажности воздуха. Приведена методика испытаний бумаги. В качестве материала для камеры использован листовой полиэтилен. С. Иванов

13701. Дефибрирование бумаги для микроскопического исследования ее. Коноп (Rozvlákňování papírů k mikroskopickým rozborům. Konop Radovan), Papír a celulosa, 1953, **8**, № 4, 90—92 (чеш., рез. русс.)

Приведены методы дефибрирования различных сортов бумаги (цветной, проклеенной, непроклеенной, пергаментной и др.) для исследования состава массы микроскопич. методом. Е. Шнайдер

13702. Определение прочности бумаг, аппаратура и методы. Роу (Paper strength testing—equipment and methods. Rowe Herbert W.). Tappi, 1954, **37**, 179A — 181A (англ.)

13703. Сопротивление бумаги на излом. Келер (The folding endurance of paper. Köhler Sigurd), World's Paper Trade Rev., 1955, **143**, № 21, 1749, 1750, 1752, 1754, 1756, 1758, 1760, 1764, 1767, 1768, 1770, 1772 (англ.)

Рассмотрены результаты исследований методов определения сопротивления бумаги излому. Сопоставлены данные, полученные на приборе системы Келер — Молина, с результатами испытаний тех же бумаг на приборе Шоппера. Установлено, что определение на приборе Келер — Молина происходит в более жестких условиях. Рассмотрены динамика возникающих напряжений при различных углах излома и зависимость между нагрузкой и сопротивлением излому. Приведены диаграммы. М. Белецкая

13704. Развитие работ в области полумассы и бумаги. Брехт (Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete der Halbstoff- und Papierprüfung. Brecht W.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1954, **20**, № 5, 137—148 (нем.)

13705 К. Технологическое оборудование гидролизных и сульфитно-спиртовых заводов [Учеб. пособие для лесотехн. вузов]. Мартыненко К. Д. М.—Л., Гослесбумиздат, 1956, 251 стр., илл., 6 р. 85 к.

13706 Д. Исследование некоторых реакций щелочного лигнина. Оболенская А. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. лесотехн. акад., Л., 1956

13707 П. Метод улучшения выхода метилсульфида, получаемого при нагревании отработанных щелоков целлюлозного производства, путем добавки неорганических сульфидов. Хеглунд, Энквист (Method of improving the yield of methyl sulfide obtained by heating waste liquors from cellulose manufacture by adding inorganic sulfides. Hägglund Erik Karl Mauritz, Enkvist Terje Ulf Eugen) [Svenska Cellulosaforeningens Centrallaboratorium (Cellulosaindustriens Centrallaboratorium)]. Пат. США 2711430, 21.06.55

К отработанным щелокам от щел. варки целлюлозы добавляют неорганич. сульфид, и смесь нагревают при 150 и 500°; образующийся метилсульфид улавливают. М. Нагорский

13708 П. Способ изготовления бумаги, непроницаемой для водяных паров (Procédé pour la production de papiers étanches à la vapeur d'eau.) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Франц. пат. 1105124, 28.11.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 5, 487 (франц.)]

Бумагу пропитывают дисперсией стиролбутадиенового сополимера, затем под давлением на нее в нагретом виде накладывают очень тонкий лист полистирола (> 25 μ). Такие листы можно получить по способу «стирофлекс» или раздуванием. Полученную бумагу применяют для завертывания пищевых продуктов. М. Лурье

См. также: Адсорбция, динамика 11406. Пьезоэлектрич. св-ва древесины 11927. Ксиленолы, хлорирование 13078. Ацетон, определение 11862. α-пинен и камфен, определение 12154, 12155. Глюкоза, кинетика разложения 13796. Моносахариды, спектрофотометрич. определение 12194. *d*-Глюкозы и *d*-маннозы, определение 12195. Целлюлоза: св-ва 11902, 11918; автоматизация варки 14260. Вискоза, вязкость 11408. Пентозаны, определение 12198. Лигносульфоновые к-ты, определение 12720. Сточные воды 12791

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

13709. **Роль инженера в производстве искусственного и синтетического волокна. Ланген** (Iets over het werk van werktuigkundigen in de industrie van kunstmatige garens en vezels. Langen L. H. de), Ingenieur (Nederl.), 1956, 68, № 24, W. 83—W. 86 (голл.; рез. англ.)

Обзор развития пром-сти искусств. и синтетич. шелка и штапельного волокна в Голландии, в частности история развития концерна AKU. Отмечается большая роль инженеров-механиков и энергетиков в организации энергетического хозяйства предприятий, кондиционирования воздуха, вентиляции, автоматики и организации технологич. процесса. А. Пакшвер

13710. **Текстильные изделия из химических волокон. Кумараппа-Котвал** (Man — made textiles of today — the synthetics. Kumarappa-Kotwal Lalita), Indian Text. J., 1956, 66, № 784, 228—232 (англ.)

Популярная статья о свойствах и областях применения хим. волокон. А. В.

13711. **Состав циклических полиамидов, выделенных из найлона 66. Браун, Хилл, Юл** (Constitution of the cyclic polyamides isolated from nylon 66 polymer. Brown C. J., Hill A., Youle P. V.), Nature, 1956, 177, № 4499, 128 (англ.)

При нагревании найлона 66 (I) в инертной среде выше т-ры его плавления на холодных поверхностях конденсируется белое кристаллич. в-во с т. пл. 249—251°, идентичное по своим свойствам выделенному из водн. экстракта I путем испарения воды и растворения в этилацетате (т. пл. 248°). На основании элементарного анализа, а также криоскопич. и эбулиоскопич. методов определения мол. веса в метаноле (210 и 218, соответственно) это в-во было идентифицировано как мономерный циклич. гексаметиленадипамид. Из водн. экстракта I после испарения воды было выделено также в-во, нерастворимое в этилацетате, с т. пл. 237° и мол. весом 445, которое может быть идентифицировано как димерный циклич. гексаметиленадипамид. Смесь этих в-в можно выделить также после растворения I в HCOOH, осаждения полимера большим кол-вом метанола и испарения последнего. Кол-во в-в, растворимых в метаноле, зависит от т-ры предварительного нагревания I и составляет 1,9%, 4,3%, 5,9%, после нагревания при 275°, 295—300° и 310°, соответственно. А. Волохина

13712. **Исследование вискозного процесса с помощью электронного микроскопа. I Ронбю, Гирц, Трейбер** (An electron microscopic investigation of the viscose process. I. Ranby Bengt G., Giertz Hans Wilhelm, Treiber Erich), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 4, 117—127 (англ.; рез. нем., швед.)

Кратко описан процесс получения вискозы (I). Отмечено большое значение изучения тонкой структуры целлюлозы (II) и регенерировачной II. Приведены данные (включая микрофотографии) исследований с помощью электронного микроскопа сульфитной, сульфатной, хлопковой II и продуктов всех стадий произ-ва I — щел. II, ксантогената II, регенерированной II из нормальной технич. и разб. I. Ввиду неустойчивости промежуточных продуктов произ-ва I из них регенерировалась II. Во избежание «ороговения» образцы хранились в воде и, перед наблюдением под электронным микроскопом, диспергировались в воде с помощью ультразвука. Ю. Вендельштейн

13713. **Разрушение полиамидных волокон под действием света и тепла. Холл** (Deterioration of polyamide fibres by hest and light. Hall A. J.), Texture, 1956, 3, № 1, 18—20 (англ.)

Обзор патентов по увеличению свето- и термостойкости полиамидных волокон путем введения при полимеризации, прядении или в готовое волокно солей металлов — Cu, Cr, Mg и др. Напр., образец найлона, обработанный $K_2Cr_2O_7$, а затем восстановителем с целью перевода иона бихромата в хромат, теряет за 4 летних месяца 26% прочности, а необработанный образец 80%. Введение солей Cu (стеарата, ацетата) в кол-ве 0,05% при поликонденсации или непосредственно перед прядением повышает термостойкость найлона. Полученное по этому способу моноволокно теряет прочность при обработке в токе горячего воздуха при 150° через 816 час., а обычное — через 48 час. Термо- и светостойкость найлона могут быть также повышены путем изменения исходных компонентов, напр., путем частичной замены адипиновой к-ты на щавелевую к-ту. Библ. 10 назв. С. Савина

13714. **Преимущества крашения вискозного штапельного волокна в массе. Мёсмер** (Die Vorteile der düsengefärbten Zellwolle in der Praxis. Mössmer Viktor), Prakt. Chem., 1956, 7, № 7, 200, 202—205 (нем.)

Обсуждение техно-экономич. преимуществ крашения в массе. Приводятся микросрезы окрашенных волокон, штапельные диаграммы, статистич. данные о равномерности титра, данные о прочности окрашенных в массе и неокрашенных волокон, сравнительные данные о прочности выкрасок к светопогоде, стирке, трению и др. Крашение в массе имеет очевидные преимущества перед последующим крашением при условии применения дисперсий красителей с размером частиц в пределах 0,5—1,0 μ. А. Пакшвер

13715. **Анализ серы в вискозном волокне. Флёри** (Nouvelle contribution au dosage du soufre residuaire dans les viscoses. Fleury J. P.), Bull. Inst. text. France, 1956, № 59, 57—64 (франц.; рез. англ.)

Разработан колориметрич. метод микроанализа, который позволяет в навеске вискозного волокна 50—70 *мг* определять содержание S в кол-ве 0,005—0,004 *мг* с точностью ±5%. Сущность метода заключается в образовании красителя метиленовой голубой за счет восстановления S, находящейся в вискозном волокне, сначала в щел. среде, а затем в разб. соляной к-те — до H_2S, поглощаемого р-ром $(CH_3COO)_2Zn$, в который добавляют диметилпарафенилендиамин и соль Fe^{3+}. Описана методика работы. Дан рисунок аппарата (из стекла). Д. Кантер

13716. **Новое искусственное волокно. Пожидаев Н. Н.**, Текстильная пром-сть, 1956, № 5, 68

Искусственное белковое волокно, изготовленное из отходов кожевенной, мясной и рыбной пром-сти, по прочности мало уступает шерсти и теряет в мокром состоянии 34—35% прочности. Ю. Васильев

13717. **Промывка и фиксация волокна перлон. Фурне** (Waschen und Fixieren von Perlon. Fourné Franz), Melliand Textilber., 1956, 37, № 4, 434—436 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Фиксация перлонового шелка без предварительного вымывания низкомолекулярных в-в (острый пар при

90—100°) под вакуумом привела к ряду затруднений при переработке шелка из-за высаживания лактама на нитепроводящих деталях. Фиксация при 115—117° оказалась также не вполне пригодной, так как изготовление чулок из шелка, обработанного при этой т-ре, затруднялось. Т-ра фиксации перлонового шелка при крутке должна быть $\leqslant 95°$. Поэтому, наиболее целесообразным оказалось совмещение фиксации волокна с вакуум-промывкой шелка для удаления лактама до содержания $<1\%$. При 75° под вакуумом промывка должна продолжаться 3 часа, при 95°—1 час. При этом достигается требующийся эффект фиксации крутки, полное удаление лактама и ликвидация разнотона в суровом шелке из-за разного содержания в нем лактама. Полностью исчезают различия в оттенках между внешними и внутренними слоями шелка на шпулях. А. Пакшвер

13718. Отбелка триацетатных волокон хлоритом натрия. Бринер (Das Bleichen von Zellulose-Triacetatfsern mit Natriumchlorit. Bryner M.), SVF-Fachorgan Textilveredlung, 1956, **11**, № 5, 232 (нем.)

Описаны хим. свойства триацетатных волокон и их отличие от ацетатного шелка. Отбелка триацетатного волокна может проводиться NaOCl, H_2O_2 и $NaClO_2$, наиболее эффективным является последний. Обычно конц-ия $NaClO_2$ составляет 0,5—1,5 *г/л* (80%-ной), pH 3,5—4, т-ра 60—80°, модуль ванны 1 : 20, время обработки 0,5—1 час. В таких и даже более конц. р-рах $NaClO_2$ деструкция целлюлозы не происходит. С. Зеликман

13719. Шелк и штапельное волокно из триацетилцеллюлозы. Поцца (Il raion ed il fiocco di triacetato di cellulosa. Pozza Cirolamo), Fibre e colori, 1956, 6, № 1, 13—19 (итал.)

Указаны предприятия (в Англии, Канаде, США), вырабатывающие ацетатный шелк и штапельное волокно из триацетилцеллюлозы (матированные и блестящие), под названием: трицел, трилан, арнел и курплета, с $N_м$ для шелка: 30—225 (число элементарных волокон 10—70) и для штапеля 1500—3000 при длине отрезка 35—150 *мм*. Наиболее интересными свойствами этих волокон являются: высокая т. пл. $\sim 300°$, устойчивость к омылению, к обработкам при повышенных т-рах, хорошая термопластичность. Разрывная прочность в сухом состоянии 1,2—1,3 *г/денье*, в мокром 0,7—0,9 *г/денье*. Разрывное удлинение в сухом состоянии $\sim 25\%$, в мокром $\sim 35\%$. Уд. в. 1,28. Устойчивость к облучению такая же как и у хлопчатобумажного волокна. Описаны хим. свойства, устойчивость к р-рителям, методы и рецептура отделки и крашения, технология крашения. Детально рассмотрены марки применяемых красителей, вопросы прочности окрасок. Д. Кантер

13720. Целон — новое волокно фирмы Celanese Ltd. Фишер («Celon» the new «Celanese» fibre. Fisher J. W.), Fibres, 1956, **17**, № 4, 126—128 (англ.)

Приводятся физ.-мех. и физ.-хим. свойства волокна целон (полиамидное волокно на основе ε-капролактама, выпускаемое английской фирмой Celanese). Указываются области применения штапельного волокна целон. См. РЖХим, 1956, 66838. А. Волохина

13721. Динамические исследования текстильных материалов. 2. Влияние амплитуды на вязкоэластические свойства волокон при низких частотах нагружения. Сиракаси, Огути (紡織材料の動力學的研究・第2 報・低周波領域における纖維の粘彈性に及ぼす振幅の影響・白樫侃，小口登)，Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 3, 208—211 (япон.; рез. англ.)

Изучалось поведение текстильных волокон при циклич. синусоидальных нагрузках низкой частоты (длительность периода 60—200 сек.) и при растяжении, изменявшемся от 1,9 до 15,2%. Установлено, что при синусоидальном растяжении кривая нагрузка — удлинение при больших амплитудах не соответствует модели Вуа или Максвелла, но приближается к поведению этих моделей при малых амплитудах. При больших амплитудах кривая нагрузка — удлинение при растяжении имеет более сложный характер, чем при разгрузке. Малые удлинения шерсти, ацетатного и вискозного волокна в основном складываются из пластич. деформаций. Часть I см. РЖХим, 1956, 14606. А. Роговина

13722. Скорость взаимодействия гидратцеллюлозных волокон и пленок с растворами едких щелочей. Пакшвер А. Б., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 5, 131—138

Взаимодействие определяется скоростью диффузии реактива в глубь волокна. При нестационарных условиях р-ции, обычных при отделке гидратцеллюлозных волокон, р-ция определяется коэфф. внутренней диффузии D_1 для нестационарного процесса. При стационарных условиях диффузии реактивов через пленки, наряду со скоростью диффузии, некоторое значение приобретает константа скорости р-ции K. Величина коэфф. диффузии D_2 для стационарного процесса в тысячи раз больше, чем величина коэфф. диффузии D_1 для нестационарных условий диффузии. Натяжение волокна при формовании или при сушке уменьшает величины D_1 в 3—8 раз. Релаксация волокон или пленок путем обработки в условиях сильного набухания без натяжения увеличивает D_1 в 1,5—2 раза. Кислотная обработка волокон и пленок при 100° (гидролиз) вызывает уплотнение структуры. Те же наблюдения подтверждаются для стационарного процесса диффузии через пленки, но в меньших масштабах. С. Зеликман

13723. Роль синтетических волокон в текстильной промышленности. Кирмайер (Rolul fibrelor sintetice in industria textilă. Kirmaier G.), Ind. textilă, 1956, **7**, № 3, 121—124 (рум.; рез. русс., нем.)

Обзор свойств и областей применения. С. Савина

13724. Применение различных текстильных волокон для изготовления сетей. Брандт (Der Wandel der Netzrohstoffe. Brandt A. v.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, **58**, № 6, 426—429 (нем.)

Обсуждение преимуществ и недостатков с точки зрения рыболовной пром-сти различных природных, искусств. и синтетич. волокон: хлопка, вискозного штапельного волокна, перлона, поливинилхлоридных волокон и др. Наибольшее значение получили для произ-ва сетей волокна перлон и найлон, PeCe и волокна из поливинилового спирта (в Японии). Наилучшие результаты при ловле сельдей были получены с перлоновыми сетями из прозрачного моноволокна, окрашенного в сине-зеленые или коричневые тона. А. Пакшвер

13725 К. Химия и технология искусственных и синтетических волокон. Роговин З. А. Перев. с русс. (Chimia și tehnologia fibrelor artificiale. Rogovin Z. A., Trad. din limba rusă, București, Ed. tehnica, 1954, 521 p. cu ilustr, 41 lei) (рум.)

13726 К. Ткани из искусственного и синтетического волокон и натурального шелка (Davison's rayon, silk and synthetic textiles, 1955, Davison, 1955, 500 pp., maps, 8 doll) (англ.)

13727 П. Способ получения синтетических волокон (Verfahren zur Herstellung von synthetischen Fasern) [The Chemstrand Corp.]. Швейц. пат. 304678, 1.04.55 [Textil-Praxis, 1956, **11**, № 5, 502 (нем.)]

Для получения хорошо накрашиваемых волокон предлагается применять для приготовления прядильного р-ра смешанный полимер акрилонитрила (75—

99,5%) и эфира алифатич. монокарбоновой к-ты, содержащей галоид, со спиртом, содержащим 3—4 атома С и группу $CH_2 - C <$ (0,5—25%). Р. Нейман

13728 П. Способ получения продуктов поликонденсации из производных карбамидной кислоты. Шлак (Verfahren zur Herstellung von Polycarbamidsäureverbindungen. Schlack Paul) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 5386, 4.11.54

Патентуется способ получения полиуретанов из аминосоединений с двумя атомами азота основного характера, содержащими водород, и эфира *бис*-хлормуравьиной к-ты, которые кроме уретановых связей содержат и другие амидные связи, напр. карбамидные, сульфонамидные или мочевинные, при обменных р-циях возникают боковые открытые или циклич. ацетали (кетали) или меркаптали. Подобные группы влияют на растворимость и переработку полимеров и обладают ценными свойствами путем мягкого гидролиза и отщепления карбонильных групп способны превращаться в гидроксильные или сульфгидрильные группы. Для получения полиуретанов с боковыми ацетальными группами используются в качестве эфира *бис*-хлормуравьиной к-ты: 1,4-диокси-2,3 (метилен-диокси)-бутан-*бис*-хлормуравьиная к-та; 2,3,4,5-диформальгексаокси-гексан-*бис*-хлормуравьиная к-та; полный эфир хлормуравьиной к-ты с этиленгликолем, бутандиолом-1,4,3-метилгександиолом-1,6; тетраметилендимеркаптан-*бис*-хлормуравьиная к-та. В качестве диаминов: 1,2-диаминоэтан, 1,3-диамино-2-метилпропан, 1,4-диаминобутан, 1,6-диаминогексан, 1,6-диамино-3-метилгексан, NN'-диметил-1,6-диаминогексан, N-монобутил-1,6-диаминогексан, 3,3'-диаминодипропилсульфид, тетраметилен-*бис*-γ-аминопропиловый эфир, N-метилди-γ-аминопропиламин, NN'-диметил-NN'-ди-(6-аминогексил) мочевина, NN'-ди-(6-аминогексил) диамид себациновой к-ты и др. Напр., растворяют 1 моль 1,4-диокси-2,3-(метилендиокси)-бутан-*бис*-хлормуравьиной к-ты и 4 моля 1,4-диоксибутан-*бис*-хлормуравьиной к-ты в двойном кол-ве циклогексанола и сливают этот р-р при 0—10° при сильном перемешивании в 20%-ный водн. р-р 10 молей 1,6-диаминогексана. Р-р нагревают до 30—40° и перемешивают еще 1 час. Выпавший полиуретан отсасывают после разбавления реакционной массы ацетоном, затем промывают ацетоном и водой. Он растворим в крезоле, конц. HCOOH и горячем этиленхлоргидрине и плавится при 165—175°. Из расплава можно получать прочные вытянутые волокна. При нагревании с разб. HCOOH при 40° отщепляется связанный CH_2O. Г. Смирнова

13729 П. Способ производства нитей, волоса или шелка из производных поливинилхлорида (Procédé pour la production de fils, de crins ou de soies en composés polychlorovinyliques) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат 1103870, 1.06.55 [Bull. Inst. text. France, 1956, № 59, 163 (франц.)]

Состоит в прядении по мокрому способу смеси полимеров (винилхлорида или винилиденхлорида и их сополимеров), растворенных в смесях алифатич. или циклич. кетонов с циклич. эфиром, имеющим 5 и более членов в цикле. Циркуляция осадительной ванны (вода или водные р-ры) осуществляется в направлении хода нити. Нить подвергают вытяжке при 60—100° с постепенным увеличением скорости ее прохождения последовательно через две или более водные ванны. Р. Нейман

13730 П. Волокна из смеси поливинилхлорида и полимеров винилпиридина и аналогов пиридина (Fibres mixtes homogènes de chlorure de polyvinyle et de polymères de la vinylpyridine et des composés analogues de la pyridine) [Polymer Industrie Chimique S. P. A.]. Франц. пат. 1103865, 1.06.55 [Bull. Inst. text. France, 1956, № 59, 163—164 (франц.)]

Способ получения модифицированных поливинилхлоридных волокон с повышенным сродством к кислотным красителям заключается в приготовлении смеси, состоящей из 50—99 вес.% поливинилхлорида и (или) его сополимеров и 50—1 вес.% полимеров соединений ряда пиридина, его производных или гомологов, содержащих в молекуле одну или несколько двойных связей. Можно применять полимер 2-этил-, 5-этил- или 2-метил-5-винилпиридина или поливинилхинолины. Р. Нейман

13731 П. Формование волокна из полимеров и сополимеров акрилонитрила (Spinning process) [Imp. Chem. Ind., Ltd]. Англ. пат. 737937, 05.10.55

Формование волокна из полимеров акрилонитрила и его сополимеров, содержащих небольшое кол-во другого винилового мономера (но не из привитых сополимеров), производится из р-ров их в смеси этиленкарбоната и воды в водн. прядильной ванне. Для растворения предпочтительно использовать смеси, содержащие >60% этиленкарбоната. Этиленкарбонат, накапливающийся в прядильной ванне, извлекается из нее вымораживанием. Ю. Васильев

13732 П. Способ прядения из расплава и механизм для его осуществления (Schmelzspinnverfahren und Vorrichtung zu dessen Durchführung) [Imp. Chem. Ind., Ltd]. Швейц. пат. 304675, 1.04.55 [Textil-Praxis, 1956, 11, № 5, 502 (нем.)]

Частицы или куски волокнообразующего материала подводят и прижимают к нагретой пластинке, и образующийся при этом расплав продавливают через отверстия пластинки. Затем расплав направляют к прядильному насосику. Приводится описание предложенного устройства. Р. Нейман

13733 П. Способ непрерывной полимеризации лактама с прядением и вытяжкой полученных полиамидов (Procédé de polymérisation en continu de lactames et de filage et d'étirage des polyamides obtenues) [Inventa A.-G.]. Франц. пат. 1103251, 18.05.55. [Bull. Inst. text. France, 1956, № 59, 164 (франц.)]

Способ непрерывной полимеризации лактама в присутствии миним. кол-ва воды (служащей катализатором полимеризации и стабилизатором вязкости), без необходимости удаления ее перед прядением. Аппаратура состоит из бачка для реакционной смеси, насоса и реакционной трубы, соединяющей насос с прядильным насосиком. Аппаратура обогревается посредством рубашек. К лактаму прибавляют воды ≤1%. Смесь выдерживают при т-ре выше т. пл. смеси и <110° в таких условиях, чтобы вода из нее не могла испариться. Способ позволяет обойтись без процесса эвакуирования и получать продукт равномерный по вязкости, с повышенным сродством к кислотным красителям и очень хорошо поддающийся вытягиванию. Р. Нейман

13734 П. Получение высокопрочного вискозного шелка. Татикава (Process for manufacturing of artificial fiber by viscose method. Tachikawa Shozo). Пат. США 2732279, 24.01.56

Описан процесс получения высокопрочного шелка из разб. вискозного р-ра при использовании целлюлозы с высокой степенью полимеризации (СП). Для этого древесная целлюлоза с СП 780 мерсеризуется 2 час. в 17,5% NaOH при 20°, отжимается до 2,75-кратного веса, измельчается 2 часа при 15°, ксантогенируется (50% CS_2 от веса целлюлозы) при начальной т-ре <15°, затем еще 2,5 часа при 20° и один час при 25°. Ксантогенат растворяется в чистой воде и превращается в вискозу, содержащую 6% целлюлозы и 2,82% NaOH. Вязкость р-ра 520 сек. Без созревания вискоза направляется на прядение в ванну, содержащую только 10,3 *г/л* H_2SO_4 (при 25°). Одновременно нить вытягивается на 4-ступенчатом ролике с соотношением окружностей 1 : 2 : 2,5 : 3. Полученное волокно имеет разрывную

прочность 3,33 *г/денье* в сухом и 2,51 *г/денье* в мокром состоянии. СП шелка 500. Благодаря 4-кратному вытягиванию разрывное удлинение сухого шелка увеличивается до 9,8%, а в мокром состоянии — до 14,8%. Число двойных изгибов возрастает с 15 до 310, а поглощение красителя — с 12,5 до 72,8%. А. Пакшвер

13735 П. **Снижение набухания вискозного волокна** (Production of shaped articles of regenerated cellulose) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 734010, 20.07.55

С целью снижения набухания волокна в воде и уменьшения удлинения в мокром состоянии предлагается добавлять к вискозе полимеры акриламида или его производных (N-алкилакриламид, метилолакриламид, метакриламид) и их сополимеры. Полимер (I) добавляют к вискозе после ее созревания или вводят в поток вискозы, поступающей на прядение. Добавляют 2—20%, лучше 5—15% I. После прядения волокна обрабатывают р-ром кислого катализатора (HCl, H_3PO_4, NH_4Cl или винная или щавелевая к-ты, солянокислый триэтаноламин, кислые фосфаты, сульфаты, тиоцианаты, и нагревают при 140—160°. В зависимости от вязкости I (200—3500 *спуаз* при 25°) к 2000 ч. вискозы, содержащей 8,5% целлюлозы, добавляют 255—85 ч. I, в виде 10%-ного водн. р-ра. Прядение волокна проводят через ~2 час. после добавки I. Применяют обычную осадительную ванну. После промывки волокно пропитывают 0,25%-ным р-ром кислого аммонийфосфата и нагревают 5—30 мин. при 150° до полной полимеризации на волокне. Если применяется I, не содержащий метилольных групп, то волокно обрабатывают р-ром CH_2O. Содержание I в готовом волокне составляет 5—17%. После обработки снижается удлинение волокна в мокром состоянии, повышается устойчивость волокна к сминанию, разрывная прочность падает ⩽20%. А. Пакшвер

13736 П. **Вискозный процесс и изделия, получаемые по этому процессу.** Митчелл, Берри, Уодман (Procédé de la viscose et produits obtenus par ce procédé. Mitchell Reid L., Berry James W., Wadman William H.) [Rayonier Incorporated]. Франц. пат. 1102017, 27.04.55 [Bull. Inst. text. France, 1956, № 59, 161—162 (франц.)]

Для получения вискозного шелка с высокой степенью упорядоченности элементарных кристаллитов и малой способностью к набуханию волокна получают в условиях очень равномерной регенерации по всему поперечному сечению, при одинаковой доступности внутренних и внешних частей воздействию реагентов; при этом получается волокно, поддающееся большей вытяжке. Применяют вискозу с соляным индексом 6—20, в которой целлюлоза имеет степень полимеризации 300—800 и прядут ее в ванну, содержащую 6—12% $ZnSO_4$, или эквивалентный сульфат другого металла и 9—10% H_2SO_4 при т-ре 45—70°. Получаемые волокна вытягивают на 70/200% и более. В прядильный р-р вводят неионизирующиеся в-ва, такие как блокополимеры полиоксиэтилена и полипропилена. Можно также применять в качестве реагентов, замедляющих коагуляцию, окись пропилена и продукты конденсации фенола и окиси этилена, к которым можно добавлять амины (диметиламин, циклогексиламин и пр.). Эти в-ва добавляют непосредственно в вискозу в кол-ве 0,1—1,0 вес%. Р. Нейман

13737 П. **Способ производства штапельного волокна** (Verfahren zur Herstellung von Zellwollfasern) [Spinnfaser A.-G.]. Швейц. пат. 304350, 16.03.55 [Textil-Praxis, 1956, 11, № 5, 501 (нем.)]

Свежеспряденные пучки нити разрезают и обрабатывают для удаления остатков прядильной ванны. Чтобы при этом волокна не свалялись в руно, нити, поступающие с режущего приспособления, распределяются при помощи тока воздуха по наклонно направляющему желобу, по которому непрерывно течет тонким слоем жидкость, а затем подводятся к проходящему у нижнего конца направляющего желоба сетчатому конвейеру для последующей обработки. Р. Нейман

13738 П. **Приспособление для разрезания нитей на одинаковые отрезки** (Vorrichtung zum Schneiden von Fäden in gleich lange Stücke) [Ing. A. Maurer S. A.]. Швейц. пат. 304677, 01.04.55 [Textil-Praxis, 1956, 11, № 5, 502 (нем.)]

Чтобы бесконечные нити, или пучок нитей, непрерывно нарезать на куски одинаковой длины, рекомендуется оси вращающихся шкивов с насаженными на них ножами наклонить друг к другу. Затем ножи отгибаются от поверхности шкивов настолько, что их режущие края во время нарезания лежат практически параллельно. При этом режущие края в момент нарезания могут быть приведены в положение наибольшего возможного сближения. Р. Нейман

13739 П. **Непрерывный способ формования и отделки медноаммиачного волокна, спряденного по вороночному способу** (Procédé et dispositif pour produire en marche continue des filés à partir d'une solution cuproammoniacale de cellulose suivant la méthode du filage «á l'entonnoir») [Bemberg S. p. A.]. Франц. пат. 1090254, 29.03.55 [Inst Text. France, 1955, № 56, 152 (франц.)]

Выходящие из фильер волокна направляются в виде слоя, образующего холст, через отделочные ванны и сушильную зону. Холст передвигается в ваннах системой роликов, расположенных позади промывной секции. После промывки слой нитей проходит все последующие обработки в ненатянутом состоянии. Сушка также проводится в свободном состоянии. Система роликов позволяет производить обработки при слабом, заранее заданном натяжении. А. Пакшвер

13740 П. **Способ производства искусственных волокон.** Ферретти (Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden oder Fasern. Ferretti Angel) [American Patents Corp.]. Пат. ФРГ 915730, 26.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 37, 8766—8767 (нем.)]

Искусственные белковые волокна получают обработкой исходного материала перед растворением, или уже сформованных нитей жиром (напр., рыбьим жиром), содержащим ненасыщ. жирные к-ты по крайней мере с одной двойной связью, или жирным спиртом, имеющим не менее одной ненасыщ. связи или ненасыщ. окси- или кетопроизводные к-ты, или их смеси. Имеются в виду для этой обработки: ненасыщ. жирные к-ты, полученные расщеплением животных или растительных масел; растительные масла, содержащие ⩾10% ненасыщ. жирной к-ты не менее как с 1 двойной связью; водн. эмульсии дубящих жирных в-в (рапсовое масло), содержащие добавку натурального или искусств. деграса. Осадительная ванна содержит $Al_2(SO_4)_3$. Р. Нейман

13741 П. **Получение искусственных белковых волокон** (Process for the production of artificial filaments and staple fibres of proteins) [American Patents Corp.]. Англ. пат. 723214, 2.02.55

Не растворимые в воде глобулярные белки предварительно обрабатывают водн. р-рами солей Sn, напр. $SnCl_2$, $SnCl_4$, или $(NH_4)_2(SnCl_6)$ и ацетатами, формиатами и солями щел. металлов оловянной к-ты. Олово связывается протеинами, при этом значительно уменьшается скорость возрастания вязкости прядильного р-ра при хранении (за исключением добавок Na- или K-станнитов). Волокно, сформованное из обработанного белка, можно обработать в осадительной ванне или после водн. р-рами солей Al или солями Sn, а также до или после прядения фосфорной или кремневой к-тами или их Na-солями. Напр., 1000 *г* молочного казеина

с 10% влажности смешивают в течение 13 час. с 3000 *мл* водн. р-ра 10 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Затем добавляется 200 *мл* р-ра NaOH, уд. в. 1,33, и 300 *мл* воды. Прядение, вытяжка, дубление и обработки CH_2O производятся обычным способом. А. Пакшвер

13742 П. Способ изготовления искусственных волокон. Стой (Způsob výroby umělých vláken. Stoy Artur). Чехосл. пат. 84022, 1.02.55

Способ изготовления искусств. (синтетич.) волокон с шероховатой поверхностью отличается тем, что волокно из синтетич. линейного полимера, напр. полиамида, сначала частично ориентируют путем вытягивания желательно >80% от общего удлинения, затем наносят покрытие из термопластичного или термореактивного материала и дополнительно вытягивают волокно, завершая полную его ориентацию в условиях, когда по крайней мере поверхностный слой покрытия становится хрупким, после чего в-во фиксируют на волокне при нагревании. Варианты этого способа: 1) значительное вытягивание волокна проводят после частичного или полного удаления р-рителя при т-рах, при которых поверхностное покрытие становится хрупким; 2) волокно перед нанесением поверхностного покрытия подвергают поверхностной обработке соединением, способным к конденсации с в-вом покрытия (пленкообразующим в-вом), напр., CH_2O; 3) покрытие из термореактивной смолы на волокне высушивают настолько быстро, что нижний слой, соединенный непосредственно с волокном еще не нарушен, тогда как поверхность покрытия уже хрупкая и при дополнительном вытягивании волокна ломается; 4) волокно перед нанесением на него термореактивной смолы подвергают набуханию в жидкости, способной растворить покрытие, напр., в алифатич. спирте. Напр., полиамидное волокно с титром 40 денье, полученное полимеризацией 6-капролактама и формованием из расплава, вытягивают на холоду до 90% от предельного удлинения, затем проводят через пространство, насыщенное парами фенола, а затем через спирт. р-р фенольноформальдегидной смолы и после полного испарения р-рителя в нагретом пространстве охлаждают в камере до (—5)—(—10)° при значительном вытягивании волокна. При этом слой смолы толщиной ~1/3 от диаметра волокна разрывается на большое кол-во частей длиной 0,01 *мм* с острыми кромками, образующими прямой угол с поверхностью волокна. После вытягивания волокно проводят через 2 ряда ведущих роликов в сушилку, где при т-ре 140—180° происходит быстрый переход резола в резит; в сушилку одновременно вводят CH_2O (образующийся из параформа); при этой же т-ре сообщают волокнам извитость умеренным закручиванием и разматыванием через нагретый валик небольшого диаметра. Полученное таким способом волокно пригодно для выработки фетра (войлока), сукна и пряжи. Л. Песин

13743 П. Извитое полиамидное волокно (Crimped yarn) [British Nylon Spinners Ltd]. Австрал. пат. 200740, 23.02.56

Извитость достигается при вытяжке путем контактирования волокна с одним или большим числом углов, расположенных таким образом, что волокно под натяжением огибает эти углы. Вытяжка производится при т-ре от 100° до т-ры на 15° ниже т-ры плавления полиамида. Ю. Васильев

13744 П. Получение белковых волокон. Уэрмелл, Ходжес (Verfahren zur Herstellung von Proteinfäden. Wormell Robert Louis, Hodges Leonard Ernest) [Courtaulds Ltd]. Пат. ФРГ 935496, 24.11.55

Для повышения водостойкости белковых волокон из казеина, белков сои, земляного ореха и др. готовое волокно после дубления обрабатывают CH_2O при прохождении нити через ванну, содержащую CH_3OH или C_2H_5OH и кислый катализатор. Приводится описание обработки штапельного жгута титром 140 000 денье из казеина (выделенного из молока) в течение 2 час. в р-ре, содержащем 400 *г/л* Na_2SO_4 10 *г/л* CH_2O (при 15°). После отмывки жгута от дубильного р-ра его отжимают и пропускают через ванну, содержащую CH_3OH и затем через вторую ванну, содержащую (в *г/л*) 500 H_2SO_4, 460 CH_3OH и 240 H_2O. После этого жгут вновь отжимают и пропускают в виде витков через U-образные трубы (90 мин. при 25°). Далее жгут непрерывно зигзагами проходит через воду и обрабатывается NaCN для придания волокну нерастворимости в воде. Полученные нити отличаются высокой устойчивостью к действию кипящей воды и поглощают только 1% жидкости из водн. р-ров соды. А. Пакшвер

13745 П. Аппарат для непрерывного созревания и обезвоздушивания вискозы (Production of viscose) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 722889, 2.02.55

Аппарат представляет собой цилиндрич. бак с конич. крышкой и конич. днищем. В верхней и нижней части бака, кроме того, установлены конуса, по которым вискоза стекает вниз тонким слоем. Внутри бака имеются винтообразные поверхности для стекания вискозы. Бак обогревается через рубашку горячей водой. Обогревающая рубашка разделена на секции для лучшей регулировки процесса созревания вискозы. А. Пакшвер

См. также: Сырье 11917, 11958, 13466, 13540, 13544, 13667. Формование волокон 11931. Св-ва волокон 11912, 11919, 11963

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

13746. Некоторые масла Эквадора. Ойлар (Several rare and uncatalogued oils of Ecuador. Oilar Rozier D.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, 31, № 4, 142—143 (англ.)

Дано описание 9 малоизвестных масличных семян и орехов местного происхождения и приведены показатели полученных из них масел. Семена *Brazilargo* (сем. *Myristicaceae*) содержат ~60% масла светло-коричневого в твердом виде и черного в расплавленном виде, кислотность (К) на олеиновую к-ту 14—15%, т. пл. 46—47°. Семена *Caracolillo* (сем. *Anacardiaceae*, рода *Anacardium excelsum*) содержат 50% масла, К 11%, т. пл. 47—48°. Семена *Chapil* (сем. *Palmae*) дают жидкое масло приятного запаха с небольшим кол-вом стеарина (при 18°). К 9,5%. Семена *Guangara* (сем. *Myristicaceae*, рода *Dial — yanthera gordoniacefolia*) содержат 40% масла желто-коричневого цвета в твердом виде и темно-коричневого цвета в расплавленном виде, после рафинации приобретает ярко-розовую окраску, К 16%, т. пл. 43—44°. Семена *Tangare* (сем. *Meliaceae*, рода *Carapa guianensis*) содержат 45% масла светло-коричневого цвета в твердом виде и темно-коричневого цвета в расплавленном виде, К 30—40% и выше, т. пл. 38—39°, число омыления (ЧО) 198—200, йодное число (ИЧ) 58—75, титр жирных к-т 35—37°. Семена *Tagua* (сем. *Palmae*, рода *Pytelephas macrocarpa*) дают 35—38% полутвердого пищевого масла с незначительной горечью, напоминающего хлопковое масло с высоким содержанием стеарина, К 10—30%, ЧО 202. Семена *Palma Real* (сем. *Palmae*, рода *Cocus butyriaceae*) содержат 48—50% масла типа кокосового, К (на лауриновую к-ту) 5—6%

быстро возрастает при хранении, ЧО 250—253, ИЧ 15—16, т. пл. 24°. Семена *Pinon* (сем. *Euphorbiacae*, рода *Jatropa curcus*) дают 38% жидкого масла, К 2.3%, ЧО 189—193, ИЧ 92—107, т. пл. 27—29°. Семена *Ceiba — Карок* (сем. *Bombacaceae*, рода *Bombax ceiba*) дают 40% масла нормального вкуса, ЧО 189—195, ИЧ 86—100, титр жирных к-т 27—32°, К 6—8%, р-ция Галфена — положительная. Высказывается мысль о неэкономичности рафинации перечисленных масел и целесообразности их использования в мыловаренном производстве методом карбонатного омыления. Г. Фрид

13747. Пути развития экстракционного производства. Лерман (Trends and developments in solvent-extraction. Lerman Frank), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1954, 31, № 4, 27—28 (англ.)

13748. Получение легкорафинируемого экстракционного хлопкового масла. Гавриленко И. В., Безуглов И. Е., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 8, 5—9

Описан режим подготовки мезги к форпрессованию на маслоэкстракционных заводах, который в соединении со смягчением режима дистилляции позволяет получить легкорафинируемое экстракционное масло из хлопковых семян. Г. Молдованская

13749. О потерях в весе масличных семян во время переработки. Виттка (Sulle perdite di peso durante la lavorazione dei semi oleosi. Wittka Francesco), Olearia, 1955, 9, № 3-4, 55—64 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Указано, что потери в весе при переработке масличных семян зависят от содержания в них белковых в-в, теряющих воду вследствие интермолекулярных р-ций. Л. Фрейдкин

13750. Цвет и запах растительных и животных жиров и масел. Обата (油脂の色と香.小幡彌太郎), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists Soc. Japan, 1955, 4, № 3, 115—124 (япон.)

Обзор. Библ. 113 назв. Н. Л.

13751. Изучение масел из выжимок оливок Туниса. Фурман (Étude des huiles de grignons d'olives de Tunisie. Fuhrmann Robert), J. rech. Centre nat. rech. scient., 1954, 5, № 27, 325—329 (франц.)

Масло оливковых выжимок (М) получают экстракцией р-рителями (CS_2, трихлорэтилен, петр. эфир) жмыха после 2-го и 3-го прессования оливок. В составе жирных к-т найдены к-ты (в вес.%): миристиновая 0,7, пальмитиновая 13,9, стеариновая 1,9, к-ты выше C_{20} 0,9; пальмитинолеиновая 1,6, олеиновая 64,0, линолевая 15,1, к-ты выше C_{20} 2,1. Темно-зеленый цвет М обусловлен присутствием продуктов разложения хлорофилла. Неомыляемая часть (2—2,5% от веса М) содержит в-во, обладающее сильной голубой флуоресценцией, а также углеводороды, в основном сквален и парафиновые углеводороды (до 80%). М содержит сравнительно много стеринов (480—540 *мг* на 100 *г* М), в том числе лево- (почти чистый β-ситостерин) и правовращающие стерины, а также провитамин D (2,9% от всех стеринов). Общее содержание каротина составляет ~900 γ на 100 *г* М, а жирных спиртов (смесь спиртов C_{24}, C_{26} и C_{28}) 200 и 300 *мг* на 100 *г* М. Неомыляемая часть М по составу отличается от неомыляемых оливковых масел, полученных прессованием, что позволяет обнаружить наличие М в масле, получаемом прессованием. Описан метод выделения и фракционирования неомыляемой фракции М, а также идентификации некоторых ее компонентов. С. Энгель

13752. Определение кислотных чисел темных хлопковых масел с применением индикатора бромтимоловая синь. Омельченко Ф. С., Маслоб.-жир. пром-сть, 1954, № 2, 27—28

Спиртоэфирный метод видоизменен путем замены индикатора фенолфталеина (I) бромтимоловой синью (II) (1%-ный р-р в 20%-ном спирте), чистой или в смеси с I, и применением навески 1—3 *г*. При употреблении I в точке перехода жидкость окрашивается в синий цвет, при I + II изменение окраски отчетливо видно на синем фоне. Н. Соловьева

13753. О йодных числах масла *Prunus mahaleb*. Чивелекоглу (Über die Jodzahl des Mahaleböls. Civelekoglu Halidun), Istanbul Üniv. fen. fak. mec., 1954, C19, № 4, 263—275 (нем.; рез. турец.)

Найдено, что йодные числа (ИЧ) для масла из косточек *Prunus mahaleb* L., определенные по методу Гануса лежат в пределах 150—190, по методу Вийса ~148, по методу Кауфмана 143—146, по методу Россмана 175—180. Водородно-йодное число по Кауфману 176. Такая разница в определениях получается из-за различного определения этими методами трех конъюгированных связей элеостеариновой к-ты, входящей в состав масла. По методу Вийса ИЧ элеостеариновой к-ты, выделенной из различных масел, колеблется от 164 до 178, по методу Гануса от 220—320. А. Бугоркова

13754. Полупроизводственная молекулярная перегонка жиров. III. Молекулярная перегонка льняного масла. Комори, Синсуги, Окава (油脂の半工業的分子蒸留・第3報・亜麻仁油の分子蒸留・小森三郎, 新杉昇, 大河渉一), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 6, 433—435 (япон.)

Показана возможность промышленного получения концентрата токоферола (I) (30—60 *мг/г*) из льняного масла (с содержанием I > 1 *мг/г*) двукратной молекулярной перегонкой. I при большой конц-ии его в масле с высокой степенью ненасыщенности быстро разлагается в результате окисления, поэтому его рекомендуют хранить в сосуде под вакуумом. Указано, что масло, оставшееся после отгонки I, высыхает вдвое быстрее, чем исходное. О. Сладкова

13755. Метод определения малых количеств углеводородов нефти в маслах и жмыхах. Ка (Méthode de dosage de faibles quantités d'hydrocarbures pétroliers dans les huiles et tourteaux. Cas M.), Oléagineux, 1954, 9, № 1, 7—12 (франц.)

Метод определения углеводородов нефти в маслах и жмыхах масличных семян, подвергавшихся экстракции бензином (I), основан на удалении I нагреванием анализируемого продукта, смешении I с воздухом и последующем колич. определении I с помощью эксплозиметра M-S-A, модель 2. Плоскодонную широкогорлую колбу объемом 1 *л* нагревают в термостате до 120° в течение 20 мин., быстро вводят в нее пробу масла, герметично закрывают корковой пробкой и снова помещают в термостат на 20 мин. (колбу со жмыхами помещают в термостат на 10 мин. при 100°). Затем в колбу быстро вводят всасывающую трубку эксплозиметра и, включив прибор, отсчитывают показания гальванометра. Относительная погрешность определения этим методом содержания I в синтетич. смесях из арахисового масла и 0,05—1% I ≤ 8%. Определение I в жмыхах удается выполнить с достаточной точностью, если устранить потери I за счет испарения в атмосферу. В масле пальмовой капусты, полученном в заводском экстракционном аппарате, найдено 0,04—0,30% I. В жмыхах, извлеченных из аппарата и сохранявшихся в закрытых сосудах, найдено 0,006—0,46% I. По мнению автора, эти потери р-рителя могут быть сокращены. Необходимость снижения потерь р-рителя диктуется главным образом тем, что при хранении жмыхов, содержащих I, и испарении I в окружающий воздух могут возник-

нуть опасные взрывчатые смеси. Хранение масла менее опасно. Н. П.

13756. Новое в области использования жиров. **Тояма** (最近における油脂利用の趨勢・外山修之), 化學と工業, Когаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 6, 264—269 (япон.)

Обзор. Библ. 47 назв. Н. А.

13757. Фальсификация жиров и ее предотвращение. **Вагле** (Adulteration of fats and its prevention. **Wagle N. G.**), Bombay Technologist, 1955—1956, 6, March, 76—78 (англ.)

Описаны цветные р-ции, позволяющие открывать фальсификацию жиров низкосортными продуктами. Г. М.

13758. Применение роданометрического анализа для определения жирнокислотного состава свиного жира. **Дроздов Н. С., Грушецкая Л. А.**, Тр. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, вып. 6, 44—49

На ряде образцов свежеполученного практически нейтр. свиного жира, взятого из различных участков туши животного (подкожная клетчатка, околопочечный жир), установлено (эксперим. данные приведены в таблицах), что применение роданометрич. вычислительного анализа для приближенного определения основных фракций триглицеридов позволяет получить результаты, не уступающие по точности другому способу вычислительного анализа, основанному на определении йодного числа и насыщ. к-т (Бертрама; Томаса и Чея). Определение насыщ. к-т различными способами дает значительные расхождения получаемых результатов (10—15%): точность определения этими методами несколько ниже точности определения по родановым числам. Ошибки приближенного вычислительного анализа свиного жира связаны с тем, что состав жирных к-т в жире сложнее, чем это принято при выводе расчетных ур-ний. Неточность самого роданометрич. метода не оказывает существенного влияния на результаты вычислительного анализа. А. Бугоркова

13759. Изучение возможности повышения биологической активности рыбьего жира. I. Применение метода хроматографии на бумаге для выбора растворителя. Фунаки, Инагаки. II. Применение метода хроматографии на бумаге для выбора растворителя. Инагаки, Фунаки. III. Обогащение масел фурфуролом, анилином и т. д. Инагаки, Мацуда (肝油の濃縮に關する研究. I.溶媒の選定に對するペーパークロマトグラフイーの應用について. その1. 舟木好右衛門, 稻垣誠. II. 溶媒の選定に對するペーパークロマトグラフイーの應用について.その2.稻垣誠,舟木好右衛門III.フルフラール,アニリンおよびその他の溶媒による濃縮について・稻垣誠, 松田和夫), 本日水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1954, 20, № 8, 726—730, 731—735; 1955, 21, № 1, 42—45 (япон.; рез. англ.)

I. Получены и исследованы хроматограммы на бумаге витамина А из рыбьего жира. Изучено влияние способа обработки бумаги и различных р-рителей. Установлено, что анилин и пиколин могут быть использованы как р-рители для обогащения рыбьего жира, если будет найдена возможность отделения их от жира. Указано, что растворяющее действие фурфурола и изопропанола обусловлено не только силами Ван-дер-Ваальса, но и взаимодействием π-электронов в ненасыщ. связи.

II. Получены и исследованы хроматограммы фракций жира печени трески. Для получения хроматограмм применен спец. прибор, в котором на колонку, состоящую из 450 дисков фильтровальной бумаги, помещали диски фильтровальной бумаги, пропитанные испытуемой пробой. Р-ритель поступал сверху. С различными р-рителями проведено исследование жира с числом омыления (ЧО) 184,5, йодным числом 161,8 и витаминной активностью 19 510 н. е. В качестве р-рителей испытаны изопропанол, петр. эфир, метанол, фурфурол. Исследованы 5 жировых фракций, которые соответствуют 5 зонам бумажных дисков, составляющих колонку. Считая сверху, 1-я зона содержала 50, 2-я 50, 3-я 100, 4-я 100 и 5-я 150 дисков. Во всех случаях основное кол-во жира адсорбировалось 1-й и 2-й зонами. Приведены результаты исследования жира, находящегося в 1-й и 2-й зонах. При всех р-рителях, кроме фурфурола, 1-я зона содержала фракцию жира с пониженными ЧО и витаминной активностью, а во 2-й зоне эти показатели жира были повышены, причем между различными р-рителями наблюдалась некоторая разница. Максим. повышение витаминной активности во 2-й зоне наблюдалось при применении петр. эфира и метанола. Г. Новоселова

III. Обогащение печеночных жиров трески, акулы и тунца, что произведено при помощи обработки жиров фурфуролом, метанолом, этанолом, изопропанолом и анилином в разных условиях. Оценка производилась на основании содержания витамина А в концентратах. Максим. содержание его в концентратах получалось при т-ре экстракции 20—30°, а хороший выход при 60°. Для получения наилучших результатов рекомендуется брать 3-кратный объем р-рителя по отношению к жиру и такой же объем для повторного извлечения. М. Стребейко

13760. Щуп для твердых жиров. **Комарова В., Кравченко Н.**, Мясн. индустрия СССР, 1954, № 1, 25—26

Описаны щупы для отбора проб твердого и полутвердого жиров. Г. М.

13761. Изменения некоторых показателей животных жиров при облучении люминесцентным светом и светом ламп накаливания. Сообщение I. Наблюдения над сливочным маслом. Сообщение II. Наблюдения над свиным жиром. Бенинати (Sul comportamento di alcuni indici dei grassi animali irradiati con luce biancafredda ed a filamento incandenscente. Nota I. Osservazione sul burro. Nota II. Osservazione sul grasso suino. **Beninati F.**), Riv. med. veterin. e zootech., 1954, 6, № 2, 81—84, 85—88 (итал.)

Сообщение I. Исследовано влияние люминесцентного света (А) (длина трубки 35 *см*, 14 *вт*) и света ламп накаливания (Б) (40 *вт*, 160 *в*) при одинаковых условиях аэрации и т-ры на кислотное число (КЧ), перекисное число (ПЧ), число Рейхерта — Мейсля, число Поленске, число омыления (ЧО). Установлено, что из 16 проб, находящихся под действием А, число Поленске в 15 пробах и число Рейхерта — Мейсля в 12 были выше чем в пробах, находящихся под действием Б, ПЧ и ЧО, в зависимости от действия света и т-ры, изменялись по-разному. КЧ в 14 пробах выше при действии Б.

Сообщение II. При облучении свиного жира А или Б наблюдается рост ЧО и числа Рейхерта — Мейсля, Поленске, ПЧ и КЧ. Между длительностью облучения и КЧ зависимости не обнаружено. ПЧ при длительности облучения <400 час. было выше под действием Б, при >400 час. по действием А. Другие показатели больше возрастали при облучении А. Г. Вигдорович

13762. О прогоркании хлебных злаков. I. Участие липидов в реакции. II. Зависимость между самоокислением жиров и образованием прогорклости. III. К вопросу о механизме реакции. Роте (Über das Bitterwerden von Cerealien. I. Lipoide als Reaktionspartner. II: Zusammenhang zwischen Fett-Autoxydation und Bitterstoff-Bildung. III: Zur Frage des Reaktionsmechanismus. **Rothe M.**), Fette und Seifen, 1953, 55, № 12, 877—880; Fette, Seifen, Anst-

richmittel, 1954, 56, № 9, 667—670; 1955, 57, № 6, 425—428 (нем.; рез. франц., англ., исп.)

Часть I. Изучены причины образования горечи в овсе при исследовании шрота после экстракции масла из очищ. и измельченного овса. При оптимальных для образования горечи условиях т-ры и влажности воздуха горечь не была обнаружена в шроте в течение 40 час., но уже через 2—3 часа при тех же условиях она появилась при добавлении к шроту экстрагированного масла или какого-либо другого высоконенасыщ. масла, что указывает на участие в р-ции липидов. Показано, что горечь образуется лишь при наличии ненасыщ. жирных к-т. Добавление к шроту метиловых эфиров пальмитиновой и стеариновой к-т не вызывало горечи в течение 30 час, а при добавлении к нему метиловых эфиров линолевой и линоленовой к-т горечь появлялась уже через 1—1,25 часа. Аналитич. определение мол. весов жирных к-т макового масла до и после их добавления к шроту показало, что процесс образования горечи происходит при их частичной полимеризации. Возможно, что образующийся полимер и является в-вом, придающим горечь. Отмечается, что помимо липидов в образовании горечи участвует и фактор ферментативного характера. Г. Фрид

Часть II. Указано, что прогоркание овса является результатом р-ции самоокисления жировой его части, причем прогоркание зависит от 2 факторов, во-первых, от наличия противоокислителя (растворимого в петр. эф.) и, во-вторых, от фермента, содействующего окислению, это в-во не растворимо в эфире и петр. эфире. Роль фермента состоит в переносе на противоокислитель кислорода перекисей. Рассмотрена зависимость между временем появления прогоркания и величиной перекисного числа. А. Войцеховская

Часть III. При образовании горечи в овсе происходит существенное уменьшение йодного числа, его жировой части без одновременного заметного образования перекисей. Предполагается, что перекиси, в начале прогоркания, разрушаются противоокислительным комплексом липидной части овса. Фермент пероксидаза ускоряет р-цию между противоокислительным комплексом и образующимися перикисями жира. В образовании горечи участвует термолабильный фактор типа липоксидазы, но при высоком перекисном числе жира горечь образуется и в отсутствие этого фермента. Г. Фрид

13763. Самоокисление метилолеата в присутствии кислых веществ. П а к о, Г а л ь т о (Die Autoxydation von Metyloleat in Gegenwart saurer Substanzen. P a q u o t C., G a l l e t a u d C.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 12, 1003—1005 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучено влияние некоторых алифатич., ароматич., алкилбензолсульфоновых к-т (0,1%), α-нафталинсульфоновой (0,1%), бутилнафталинсульфоновой к-ты (0,1%), кислых сульфатов ($R \cdot O \cdot SO_3H$) (0,01%) на процесс самоокисления метилолеата. Образцы метилолеата (4 пробы по 15 *г* метилолеата каждой серии) окисляли в термостате при 60° (±0,2°) током кислорода (60°). Процесс окисления контролировался определением перекисных чисел. Результаты выражены графически. Установлено, что все испытанные к-ты обладают или очень слабыми антиокислительными свойствами или являются прооксидантами. А. Войцеховская

13764. Об ускоренном кинетическом методе испытания стойкости пищевых жиров. Э м а н у э л ь Н., К н о р р е Д., Л я с к о в с к а я Ю., П и у л ь с к а я В., Мясная индустрия СССР, 1955, № 5, 44—48

Рекомендуется метод, основанный па применении повышенных т-р. В работе устанавливалась зависимость роста перекисного числа от времени. Различные образцы жира имели практически одну и ту же энергию активации процесса окисления. Установлено, что в процессе производственной обработки жира происходят изменения, определяющие скорость его порчи при хранении и не обнаруживаемые хим. анализом. Вытопка жира под вакуумом повышает его стойкость. А. Войцеховская

13765. Применение кристаллических комплексов мочевины при исследовании жиров. III. Разделение жирных кислот и их эфиров в колонне с мочевиной. IV. Разделение различных смесей жирных продуктов при помощи мочевины. М а р т и н е с - М о р е н о, В а с к е с-Р о н с е р о, Х а н е р - д е л ь - В а л ь е (Aplicacion de los complejos cristalinos de urea a la química de las grasas. III. Fraccionamiento de ácidos grasas y sus esteres en columnas de urea. IV. Separaciones de mezclas diversas de productos grasos por medio de la urea. M a r t í n e z M o r e n o J u a n M., V á z q u e z R o n c e r o A., J a n e r d e l V a l e C a r m e n), An. Real. Soc. española fís. y quím., 1953, 49(B); № 7-8, 539 — 546; № 9-10, 639—644 (исп.)

13766. О сопряженной растворимости при выделении жирных кислот из окисленного парафина. Ф р е й д и н Б. Г., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 12, 1322—1326

При выделении синтетич. к-т нейтр-цией окисленного парафина сопряженная растворимость в молях растворенного в-ва (вторые неомыляемые) на моль эмульгатора (синтетич. мыла) уменьшается при уменьшении конц-ии р-ра синтетич. мыл. Содержание вторых неомыляемых в мылах увеличивается с повышением конц-ии нейтр. кислородсодержащих в-в в окисленном парафине. Присутствие летучих продуктов окисления (их маслянистого конденсата) влияет на величину сопряженной р-римости. В условиях опытов она минимальна при 0,5—1% их содержания. Г. Молдованская

13767. Очистка глицерина дистилляцией с современной точки зрения. Ш т а г е (Die destillative Reinigung des Glycerins in moderner Sicht. S t a g e H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 6, 415—420 (нем.)

Обзор работ по совершенствованию режима и аппаратурного оформления процесса дистилляции глицерина. Описаны аппараты дефлегмационной и ректификационной дистилляции и лабор. установка, конструктивно отличающаяся от существующих промышленных установок. В первой части установки, состоящей из подогревателя, колонны с насадкой, охлаждающей и вакуумной системы, производится предварительное отделение легко летучих загрязнений и воды при давл. 10—15 *мм* рт. ст. Освобожденный от легко летучих загрязнений глицерин непрерывно поступает во вторую часть установки, где проводится дистилляция глицерина с острым паром при давл. 2—3 *мм* рт. ст. Подщелачивание глицерина производят в кубе второй части установки. Гудрон дистиллируют в третьей части установки. Установка обеспечивает выход 80—85% динамитного глицерина с конц-ией 99,2%. Последний погон (из гудрона) содержит 90% глицерина. Ф. Неволин

13768. Количественное определение витамина А в маргарине. Ф у д з и т а, А о я м а, К а в а г у т и (マーガリン中のビタミンA定量法. 藤田秋治, 青山政太郎, 川口露子), ビタミン, Битамин (Витамин), 1953, 6, № 1, 139—142 (япон.)

13769. Изучение маргарина, обогащенного витамином А. Часть 2. Влияние составных частей молока и некоторых эмульгаторов на витамин А в маргарине. Часть 3. Влияние водорастворимых коллоидных веществ на витамин А в маргарине. Н а й т о, М о р и

(Studies on margarine enriched with vitamin A. Part 2. Effects of milk components and some emulsifiers on vitamin A in margarine. Part 3. The effects of water-soluble colloidal substances on vitamin A in margarine. Naito Koji, Mori Takajiro) 本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1953, 27, №5, 265—268, 268—272 (япон.; рез. англ.)

Часть 2. Найдено, что снятое молоко эффективно предохраняет витамин А от порчи в маргарине. При исследовании активности составных частей молока установлено, что казеин, альбумин и глобулин также очень эффективны, а лактоза и зола промотируют окисление витамина А. Эффективность уменьшается по ряду: лактоглобулин, казеин, желатин, лактальбумин, клейковина. Все они менее эффективны, чем пропилгаллат. При испытании эмульгаторов найдено, что моноглицериды промотируют окисление. Лецитин не так эффективен.

Часть 3. Испытаны водорастворимые коллоидные в-ва в отношении их влияния на сохранение витамина А в маргарине. Найдено, что желатин, казеин, альгинат Na, агар-агар и аравийская камедь обладают активностью, а крахмал и трагакант — не обладают. Водорастворимые протеины более эффективны, чем коллоидные углеводы. 0,5 или 0,1% казеината Na и смесь 0,5% желатина и 0,01 или 0,005% пропилгаллата более эффективна в маргарине, чем 0,02% пропилгаллата. Применение коллоидных в-в ускоряет эмульгирование. Часть 1 см. Витамин, 1952, 5, 191—192.

Н. Любошиц

13770. Изучение сохраняемости витаминов в маргарине, майонезе и эмульсиях типа сгущенного молока. Козин Н. И., Кошелева А. В., Сб. науч. работ Моск. ин-та нар. х-ва, 1953, № 3, 45—53, 54—64

13771. Определение содержания твердой фазы в пластических жирах методом окрашивания. Зобел, Хелман, Сенти (A dye-dilution method for estimating solids content of plastic fats. Zobel H. F., Hellman N. N., Senti F. R.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 12, 706—709 (англ.)

Пластические жиры (Ж) могут быть разделены на жидкую (ЖФ) и твердую (ТФ) фазы с помощью ультрацентрифуги, однако часть ЖФ всегда остается в ТФ. ЖФ совершенно свободна от присутствия твердых в-в. На этом основан точный метод определения содержания ТФ в Ж. Известное кол-во жирорастворимой краски добавляют к Ж при тщательном перемешивании, обеспечивающем равномерное распределение краски в ЖФ. Ультрацентрифугой отделяют часть ЖФ, определяют спектрофотометрически конц-ию краски и по величине этой конц-ии краски вычисляют кол-во ЖФ во взятом образце Ж; кол-во ТФ вычисляют по разности между навеской Ж и вычисленным кол-вом ЖФ в нем. Из изученных 37 разных красок хорошие результаты дали 1,4-*бис*-метиламиноантрахинон и 1,4-*бис*-изопропиламиноантрахинон при определении ТФ в пищевых намазках. Метод пригоден также для определения содержания твердых в-в в коровьем масле, маргарине, свином жире и шортенингах. Полученные результаты для указанных продуктов (кроме лярда) хорошо совпадают с дилатометрич. измерениями. Определение этим методом истинного содержания без предварительного расплавления образца жира весьма важно при изучении изменений консистенции в зависимости от разных производственных условий.

Г. Фрид

13772. Восстановление шерстяного жира натрием. Эйснер, Сканлан, Олт (The sodium reduction of wool wax. Eisner Abner, Scanlan John T., Ault Waldo C.), J. Amer. Oil Chemists'Soc., 1955, 32, № 11, 556—558 (англ.)

Восстановление с помощью металлич. Na ланолина и шерстяного жира дает хорошие выходы спиртов с низким содержанием эфиров и кислот. Присутствие стеринов не оказывает влияния на восстановление. От устойчивой эмульсии, образованной Na-мылом, освобождаются переводом его в не растворимое в воде Ва-мыло. Восстановление целесообразно вести в присутствии метилизобутилкарбинола. Восстановленный ланолин представляет собой полутвердый, воскообразный продукт, не обладающий неприятным запахом исходного ланолина, выход до 79%, т. пл. 42°.

Г. Молдаванская

13773. Энциклопедия восков. Ивановский (Wachs-Enzyklopädie. Ivanovszky L.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 8, 217—221 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описана разработанная автором методика анализа восковых составов для наведения глянца, являющаяся достаточно простой и не требующая спец. оборудования. Приведены 4 схемы анализа кремнесодержащих восковых составов как не содержащих влаги, так и эмульсий.

Н. Зеленецкий

13774. Устранение недостатков при производстве восковых дисперсий. Кзелик (Abstellen der Fehlerquellen bei der Herstellung von Selbstglanz-Dispersionen. Kselik Georg), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 12, 363—364; № 13, 396—397 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При произ-ве восковых дисперсий, после высыхания дающих без натирания блеск, наиболее важным является соблюдение определенных условий их изготовления, особенно на стадии диспергирования. Даны подробные указания по проведению отдельных фаз в процессе диспергирования с учетом необходимой т-ры, условий, требующихся при добавке отдельных компонентов, оценки их и др.

С. Энгель

13775. Методы омыления, новые непрерывные методы приготовления и обработки мыла. Вебер (Verseifungsverfahren, neue kontinuierliche Seifenherstellungen und Seifenverarbeitungen. Weber K. L.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 8, 201—202; № 9, 241—243 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны методы: Шарплесса, Проктера и Гембла, Гоффмана, Альбрехта, а также методы непрерывной сушки и (или) охлаждения мыла по методу Маццони, Крулль и др.

Ф. Неволин

13776. Высушивание мыла под вакуумом. Лантери (Drying soap under vacuum. Lanteri A.), Soap and Chem. Specialities, 1954, 30, № 11, 42—45 (англ.)

Описан метод Маццони непрерывного высушивания и охлаждения мыла.

Ф. Н.

13777. Прозрачные глицериновые мыла.— (Transparent glycerine soaps.—), Soap and Chem. Specialties, 1954, 30, № 8, 85, 87, 89 (англ.)

13778. Оценка бактерицидных мыл.—(Evaluation of germicidal soaps.—), Soap and Chem. Specialties, 1954, 30, № 8, 42—45, 159, 161, 163 (англ.)

Дан способ сравнительной оценки, пригодный для определения относительной способности туалетных мыл снижать запах пота.

С. Энгель

13779. Текстильные мыла. Тум (Textilseifen. Tum Joh.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 14, 380 (нем.)

Мыла, применяемые в текстильной пром-сти, требования, предъявляемые к ним, исходное сырье, технология.

Л. Фрейдкин

13780. Быстрое определение жирных кислот в ненаполненных мылах. Уэбстер, Робертсон (The rapid determination of total fatty acid in unbuilt soap products. Webster H. L., Robertson A.), Analyst, 1955, 80, № 953, 616—619 (англ.)

Предложен способ, позволяющий за 15 мин. определить в ненаполненных мылах общее содержание жирных к-т без неомыляемых в-в. К водн. р-ру навески мыла прибавляют избыток 0,1 *M* р-ра $CaCl_2$ и нагревают до кипения. Затем, после охлаждения до ~20°, фильтруют для удаления Ca-мыл. Колбу и осадок хорошо промывают холодной дистилл. водой. После добавления к фильтрату избытка 5%-ного р-ра NaOH определяют Ca титрованием 0,1 *M* р-ром двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты в присутствии мурексида в качестве индикатора, который прибавляют в твердом состоянии. Титруют до появления устойчивой малиновой окраски р-ра. Расчет производят по ф-ле: содержание жирных к-т в % $= (A - 10 \cdot BC) \times M/50 \times W$; (*A* — объем 0,1 *M* р-ра $CaCl_2$ в *мл*, *B* — объем р-ра двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты в *мл*, *C* — молярная конц-ия этого р-ра; *M* — средний мол. вес жирных к-т и *W* — вес образца). Если присутствует карбонат натрия, то содержание жирных к-т в процентах = (содержание жирных к-т, вычисленное по предыдущему ур-нию) — (2×содержание Na_2CO_3 в %). С. Энгель

13781. **Строение сульфированных масел. V. Влияние методов изготовления на состав сульфированной олеиновой кислоты. VI. Влияние различных методов производства на состав сульфированного рыбьего жира. Бертон, Берн** (The constitution of sulphated oils. V. Effects of variations in preparation of the composition of sulphated oleic acid. VI. Effects on variations in the method of manufacture on the composition of a sulphated fish oil. Burton D., Byrne L. F.), S. Leather Trades Chemists, 1953, 37, № 10, 321—330; 1954, 38, № 1, 10—22 (англ.)

Часть V. Обзор работ по сульфированию олеиновой к-ты. Библ. 24 назв.

Часть VI. Опытами по сульфированию рыбьего жира установлено, что повышение т-ры с 20 до 40° при сульфировании рыбьего жира серной к-той (20% от веса жира) оказывает небольшое влияние на кол-во образующихся сернокислых эфиров. Увеличение кол-ва H_2SO_4 с 20 до 60% повышает кол-во сульфопродукта втрое. Гидролиз глицеридов больше, когда 100 ч. рыбьего жира обрабатывают 100 ч. H_2SO_4 и 25 ч. лед. CH_3COOH при 20°, чем при обработке 100 ч. жира 39 ч. хлорсульфоновой к-ты и 20 ч. лед. CH_3COOH при 20°. Наибольшее кол-во сульфоэфиров образуется при применении 60 ч. H_2SO_4 при 20° или 100 ч. 20%-ного олеума, 25 ч. лед. CH_3COOH и 25 ч. бензола при 5°. Образование оксижирных к-т и их производных наибольшее при применении 100 ч. 20%-ного олеума, 25 ч. лед. CH_3COOH 25 ч. бензола при 5° или 39 ч. хлорсульфоновой к-ты, 20 ч. лед. CH_3COOH при 20°. Нейтр-ция аммиаком вместо NaOH практически не влияет на кол-во образовавшегося сульфопродукта. Снижение йодного числа не является показателем кол-ва образовавшегося сульфопродукта. Часть IV см. РЖХим, 1956, 52869. Ф. Неволин

13782. **Шампуни в США. Швейсхеймер** (Shampoos in USA. Schweisheimer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 14, 388—389 (нем.)

13783. **Прозрачные моющие шампуни.**—(Clear detergent shampoos.—) Soap and Chem. Specialties, April, 1954, 30, № 7, 77, 79 (англ.)

13784. **Оценка синтетических моющих средств. Эспектор** (Valoracion de los detergentes sinteticos. Espector Juan Carlos), Industria y quimica, 1954, 16, № 2, 105—107 (исп.)

Краткий анализ поверхностноактивных моющих средств и описание метода Дрейвса-Кларксона для измерения смачивающей способности. Моток хлопковой пряжи помещают в р-р поверхностноактивного в-ва. Время, в течение которого моток опускается на дно, характеризует скорость смачивания. Этот способ позволяет характеризовать качество различных синтетич. детергентов. В. Машкин

13785. **Ксантогенаты. Шинделарж, Коларж** (Xantogenáty. Šindelář Vl., Kolář Vl.), Rudy, 1955, 3, № 4, 123 — 125 (чеш.; рез. русс., нем.)

Описаны свойства ксантогенатов, применяемых при флотации сернистых руд. Получение ксантогенатов в лаборатории и произ-во их в промышленном масштабе. Процесс гидролиза ксантогенатов. Их собирательная способность. Процесс флотации сернистых руд. Е. Ш.

13786 П. **Процесс стабилизации масел, изменяющихся при самоокислении** (Procédé d'amélioration des huiles altérables par autoxydation) [Chemische Werke Albert]. Франц. пат. 1065985, 1.06.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 5, 974 (франц.)]

Способ состоит в том, что масла смешивают с алкоголятами двух- (или более) валентных металлов. Затем очищают масла. Можно использовать алкоголяты алюминия, обычно стабилизированные при помощи ацетоуксусного эфира. Е. Кабошина

13787 П. **Жировая эмульсия и способ ее изготовления** (Fat emulsion and method of manufacture) [Western Condensing Co.]. Англ. пат. 721499, 5.01.55

Патентуется стерильная водножировая эмульсия в качестве составной части корма для животных. Эмульсия имеет pH 6,8—7,2 и состоит из 52—10% жира, напр. свиного или говяжьего, 45—89% воды и 1,2—3,1% растворимого казеината натрия. Добавка такой эмульсии к освобожденному от молочного сахара снятому молоку дает продукт, аналогичный по составу молоку собак и пригодный для кормления щенят. Г. Фрид

13788 П. **Детергент** (Detergent) [Monsanto Chemicals Ltd]. Австрал. пат. 167031, 8.03.56

Для увеличения моющих свойств к ионному детергенту прибавляют алкиламин, содержащий одну алкильную группу с ⩾7 атомами С. О. Сладкова

13789 П. **Синтетический детергент и способ его приготовления. Витале, Леонард** (Composición detergente sintética y procedimiento para preparar la misma. Vitale Peter T., Leonard Ralph Spencer) [Colgate Palmolive Peet Co.]. Мексик. пат. 55203, 14.03.55

Улучшенный жидкий детергент состоит главным образом из анионного детергента, содержащего сульфаты и сульфонаты, и диалкилоламида высшей жирной к-ты с 10—14 атомами С, способствующего повышению эффективности действия детергента в водн. р-ре, а также в среде разб. р-рителя. И. Гонсалес-Фернандес

13790 П. **Синтетические детергенты. Лифтен, Витале** (Composiciones detergentes sintéticas. Liftin Muriel Eileen, Vitale Peter T.). Мексик. пат. 55216, 14.03.55

Улучшенный синтетич. детергент состоит главным образом из ароматич. детергента, полифосфатов и в меньшем кол-ве из высших амидов. И. Гонсалес-Фернандес

13791 П. **Состав высококачественных шампуней. Вудхед** (Compositions pour shampooing perfectionnés. Woodhead Joseph A.) [Colgate Palmolive Peet Co.]. Франц. пат. 1094336, 18.05.55 (Inds parfum, 1955, 10, № 11, 477 (франц.))

Шампуни содержат главным образом синтетич. органич. детергент, растворимый в воде, и небольшое кол-во флуоресцирующего в водн. среде органич. в-ва. Е. Кабошина

13792 П. Терапевтические шампуни, стабилизованные дисульфидом селена. Болдуин, Янг (Stabilized selenium disulfide therapeutic shampoo. Baldwin Maynard M., Young Amps P., Jr.) [Abbott Labs]. Пат. США 2694669, 16.11.54

Патентуется состав, представляющий собой устойчивую водн. суспензию, содержащую активированный стабилизованный гидрофильный дисульфид селена и в-во кислотного характера, поддерживающее pH ~2—6,6, а также детергент. М. Колосова

13793 П. Изготовление и применение флотореагентов. Прайор, Флеминг, Робел (Manufacture and use of froth-flotation agents. Pryor E. J., Fleming M. G., Wrobel S. A.). Англ. пат. 708475, 5.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii586 (англ.)]

Водная суспензия или водн. р-р продукта (I) (или его Na-соли), полученного сульфированием высококипящей фракции нефти, нагревается с водн. р-ром Na_2SiO_3 (0,33—8). Затем смесь разбавляется водой (8—50 ч.) и снова нагревается с олеиновой к-той (2—50 ч.) при т-ре $\geqslant 50°$. После охлаждения до ~20° образуется однородный продукт (отношение I : Na_2SiO_3 : вода : олеиновая к-та = 1 : 0,5—5 : 15—50 : 10—50), успешно применяемый в качестве собирателя при пенной флотации флюорита из руд, содержащих плавиковый шпат. I характеризуется своей Na-солью, растворимой в воде, минер. масле, олеиновой к-те, бзл. и хлф. и частично растворимой в HCl. Соли Ca и Ba этого продукта нерастворимы. М. Л.

См. также: Определение жирных к-т 12177, 12178. Изучение природн. и синтетич. жиров 3578Бх. Мыло, применение 12401. Сточные воды 12796. Детергенты 11394

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

13794. Влияние этилового спирта на оптическую активность сахарозы. Залеский, Высоцкая (Wpływ alkoholu etylowego na skrecalnosc optyczną sacharozy. Zaleski Jerzy, Wysocka Janina), Gaz. cukrown., 1955, 57, № 10, 180—181 (польск.)

Установлено, что присутствие спирта вызывает завышенные результаты при поляриметрич. определении сахара. Ошибка тем больше, чем выше содержание спирта в р-ре. Длительность хранения спиртовых р-ров влияет на результаты измерений. Я. Штейнберт

13795. Очистка сырого тростниково-сахарного раствора ионитами. Сарма, Келлер (Purification of a raw cane sugar solution with synthetic resins. Sarma P. L., Keller Arthur G.), Sugar J., 1955, 18, № 1, 31—34 (англ.)

Для очистки ионитами тростниково-сахарных р-ров, приготовленных из низкодоброкачественного сахара (турбинадо), были испытаны в лабор. масштабе схемы: 1) последовательный пропуск р-ра через колонки с катионитом (фенольного, сильнокислотного типа, Duolite C-3) и анионитом (Duolite A-7); 2) применение одной колонки с катионитом (C-3) и анионитом (A-7); 3) пропуск р-ра через колонки в обратной последовательности—анионит (сильноосновного типа, Duolite-40)—катионит (стирольного типа с сильными кислотными группами, Chempro C-20); 4) в одну колонку помещали катионит (Chempro C-20) и анионит (A-40); 5) пропуск р-ра в обратной последовательности — анионит (сильноосновного типа, Amberlite IRA-410) — катионит (слабокислотного типа, Amberlite IRC-50); 6) в одну колонку помещали катионит (IRC-50) и анионит (IRA-410). Опыты вели с р-рами, содержащими 21% сухих в-в, при 30—31°. Наименьшее (20%) накопление инвертного сахара в очищ. р-рах показали схемы 5 и 6; при очистке ионитами р-ров по остальным схемам увеличение инвертного сахара составляло ~172% по отношению к содержанию его в исходном р-ре. Степень удаления зольных элементов при применении любой из перечисленных схем была одинакова (~80%). Испытанию подвергли также новые синтетически полученные смолы, предназначенные для удаления красящих в-в из сахарных р-ров. Опыты показали, что адсорбция красящих в-в в данном случае протекает так же как и при применении костяной крупки или активированного угля. Г. Бенин

13796. Кинетика разложения глюкозы в разбавленных соляной и серной кислотах. Смирнов В. А., Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, 12, 231—239

Исследована кинетика разложения глюкозы в соляной и серной к-тах при высоких т-рах (123,4—168,3°) и установлена зависимость константы скорости р-ции от конц-ии к-ты (0,025—0,3 *M/л*) и т-ры. Г. Бенин

13797. Физико-химические свойства красящих и гуминовых веществ, образующихся при кислотном разложении глюкозы. Смирнов В. А., Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, 12, 213—230

Приложение физ.-хим. методов к изучению продуктов кислотного разложения глюкозы и других моносахаридов позволило установить, что красящие и гуминовые в-ва имеют кольцевую структуры; элементарным звеном в молекулах этих в-в служит соединение, возникающее из оксиметилфурфурола и стоящее в непосредственной близости к нему; красящие в-ва ведут себя как колл. электролиты с отрицательным зарядом; восстановление красящих в-в может быть произведено SO_2; присутствие красящих в-в в глюкозном сиропе не влияет на кристаллизационную его способность. Г. Бенин

13798. Состав накипи сахарного завода им. Фрунзе. Белова О. И., Тр. Ин-та химии (Киргизск. фил. АН СССР), 1953, № 5, 9—14

13799. Определение степени полимеризации водорастворимых полисахаридов при помощи исследования их кислотного гидролиза. Холло, Фейеш, Сейтли (Bestimmung des Polymerisationsgrades von wasserlöslichen Polysacchariden durch Prüfung ihrer sauren Hydrolyse. Holló J., Fejes P., Szejtli J.), Fette und Seifen, 1955, 57, № 11, 923—924 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для определения степени полимеризации водорастворимых полисахаридов — крахмала, амилозы и декстрана — проведены наблюдения над скоростью гидролиза их разб. р-ров (от 0,1 до 0,5%). В частности декстран с мол. в. 30 000 в 0,6%-ном р-ре гидролизовался при 100° с помощью HCl при конц-ии 0,25%. Были получены данные о кол-ве образовавшейся глюкозы в процессе гидролиза для крахмала в пределах 5—80 мин. и для декстрана в течение 3—180 мин. В результате рассмотрения различных математич. ур-ний для определения константы скорости реакции гидролиза авторы дали свои ф-лы, вывод которых приводится. При достаточной точности аналитич. методов и для определенных исходных условий ф-лы определения константы скорости р-ции и степени полимеризации полисахаридов оказываются достаточно точными, что и подтверждается сравнением вычисленных и фактически найденных результатов. Н. Баканов

13800 Д. Растворение белков ржаной муки и выделение их из щелочно-белковой жидкости в процессе производства ржаного крахмала. Штыркова Е. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1956

13801 П. Синтез альдогексозида флавонола. Уэндер, Айс (Synthesis of an aldohexoside of a flavonol. Wender Simon H., Ice Clark H.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2727890, 20.12.55

Реакцию между ацетогалогенальдогексозой и солью щел. металла соответствующего флавонола осуществляют в среде жидкого NH_3 и выделяют полученный альдогексозид флавонола из реакционной смеси. В. Гурни

13802 П. Очистка сахарных растворов при помощи ионитов. Дей, Вротновский (Demineralization of sucrose solutions by ion exchange. Day Harold M., Wrotnowski Arthur C., Jr) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 517761, 25.10.55

Процесс очистки водн. р-ра, содержащего сахар, при помощи катионита и анионита отличается тем, что катионит регенерируется NH_4OH, а анионит способен расщеплять соли аммония с поглощением кислотного радикала. Сахаросодержащий р-р пропускается через слой катионита, переведенного в аммонийную форму, затем через слой анионита, поглощающего кислотные радикалы, и дальше полученный р-р подвергается выпариванию, при котором NH_3 улетучивается; уловленный NH_3 в виде водн. р-ра используется для регенерации катионита. Г. Бенин

13803 П. Процесс обработки сахарных растворов. Уинтерс, Кунин (Process of treating sugar solutions. Winters James C., Kunin Robert) [Rohm and Haas Co.]. Канад. пат. 512989, 17.05.55

Улучшение очистки сока 2-й сатурации при помощи ионитов отличается тем, что сок, для более полного удаления зольных в-в, сначала пропускают через слой катионита с карбоксильными функциональными группами, а затем последовательно через катионит с сильнокислотными группами и анионит. В качестве первого катионита может быть применен поперечно-связанный полимер полимеризующейся карбоновой к-ты или сополимер дивинилбензола и группами, содержащими акриловую, метакриловую и малеиновую к-ты или сополимер дивинилбензола (2,5—10%) и метакриловой к-ты (90,0—97,5%). Г. Бенин

13804 П. Деионизация сахарных растворов. Кьюн, Мак-Гарви (Deionization of sugar solutions. Kuin Robert, McGarvey Francis X.) [Rohm and Haas Co.]. Канад. пат. 513582, 7.06.55

Процесс удаления ионизированных несахаров из сахарного р-ра характеризуется тем, что р-р пропускают через слой ионитов, состоящий из катионита с функциональными группами преимущественно в виде карбоксильных групп и анионита, содержащего преимущественно гидроксильные группы четвертичного аммониевого основания; в качестве анионита может быть использована смола в виде соединения, в котором поперечно-связанный полимер ароматич. винила имеет гидроксильные группы четвертичного аммониевого основания, соединенные при помощи метиленовых групп в ароматич. ядра, а в качестве катионита — сополимер полимеризующейся к-ты с соединением дивинила; в смеси ионитов для очистки сахарного р-ра анионит может представлять из себя сополимер стирола и дивинилбензола, имеющего гидроксильные группы четвертичного аммониевого основания, образующие через метиленовые группы ароматич. ядра, а катионит — сополимер дивинилбензола и кислотной группы, содержащей акриловую и метакриловую к-ты. Анионит в последнем случае может содержать 0,5—2% дивинилбензола в качестве поперечно-связывающего компонента. Г. Бенин

13805 П. Производство кленовых сахарных продуктов, имеющих улучшенный запах. Уиллитс, Портер (Production of maple sugar products having enhanced flavor. Willits Charles O., Porter William L.) [United States Secretary of Agriculture]. Пат. США 2715581, 16.08.55

Кленовый сок сначала уваривают под вакуумом при 40° до содержания 65% сухих в-в, а затем при атмосферном давлении до содержания 90% сухих в-в; полученный сироп выдерживают при 107—127° в течение времени, достаточного для приобретения сиропом сильного кленового запаха. Г. Бенин

13806 П. Переработка мелассы. Блиш (Processing of molasses. Blish Morris J.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Канад. пат. 517604, 18.10.55

Процесс переработки свекловичной мелассы с целью извлечения из нее аминосоединений отличается тем, что: 1) водн. р-р мелассы последовательно обрабатывают катионитом в H-цикле и анионитом; при р-ции катионированного р-ра с $pH < 1,5$ и р-ра после анионита $\geqslant 6,0$ аминокислоты поглощаются катионитом, а пирролидонкарбоновая к-та (пироглютаминовая к-та) поглощается анионитом, из которого она затем извлекается; 2) при пропуске р-ра мелассы через колонки с катионитом и анионитом как в случае первого и извлечении поглощенных в-в NH_4OH в элюате после катионита будут находиться аминокислоты, а после анионита — пирролидонкарбоновая к-та; 3) аналогично случаю первому, но извлечение из ионитов в-в производится сильной неорганич. щелочью; при наличии в р-ре мелассы большего кол-ва пирролидонкарбоновой к-ты по сравнению с другими аминокислотами в элюате после катионита будут находиться аминокислоты, а после анионита — пирролидонкарбоновая к-та; 4) предусматривается также извлечение к-т из катионита р-ром NH_4OH с последующей регенерацией его H_2SO_4; для анионита извлечение пирролидонкарбоновой к-ты и регенерация производится NH_4OH. Г. Бенин

13807 П. Процесс извлечения сахара. Шейфор (Sugar recovery process. Shafor Ralph W.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Канад. пат. 516540, 13.09.55

Процесс очистки сахарного р-ра (I), приготовленного в результате разложения сахарата кальция, полученного в свою очередь путем добавления извести к сахаросодержащему р-ру, отличается тем, что р-р I последовательно обрабатывают катионитом в водородном цикле и кислотоадсорбируемым анионитом. Обработку ионитами р-ра I, полученного из свекловичной мелассы, ведут при т-ре ниже 30°, причем кол-во катионита в H-цикле и анионита берут такими, чтобы pH катионированного р-ра было бы $<3,5$ и удаление анионитом к-т было бы полным. Предусматривается также пропуск сахарного р-ра I при т-ре $<30°$ через слой катионита, а затем через слой анионита. Процесс извлечения сахарозы из мелассы отличается тем, что сначала всю сахарозу добавлением достаточного кол-ва CaO переводят в осадок (кальциевый сахарат); из осадка после его отделения приготовляют сахаратное молоко, которое затем разлагают CO_2, SO_2 или P_2O_5 или их гидратами; после вторичной фильтрации, при которой удаляются нерастворимые неорганич. кальциевые соединения, полученный сахарный р-р пропускают при т-ре $<30°$ через слой катионита в H-цикле до тех пор, пока pH катионированного сока не достигнет

3,5 и через слой анионита до тех пор, пока очищ. сок сохраняет нейтр. р-цию. Г. Бенин

См. также: Моносахариды, определение 12194, 12195. Сточные воды 12792, 12793

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *М. С. Гарденин, А. М. Емельянов*

13808. Идентификация и определение Р-витаминных факторов в различных сброженных напитках. Маскелье (Identication et dosage des facteurs vitaminiques P dans diverses boissons fermentées. Masquelier J.), Bull. Soc. chim. biol., 1956, **38**, № 1, 65—70 (франц.; рез. англ., нем.)

Изучено содержание антоцианов (I) и флавоновых аглюконов (II) в напитках, полученных брожением. I определяли экстракцией бутанолом и эфиром, с последующим удалением эфира и измерением фотометром окрашивания р-ра после добавления конц. HCl. II определяли после кислотного гидролиза в эфирной вытяжке, обработанной C_6H_6 и спиртом в виде кристаллич. продукта, весовым способом. Белые вина (в том числе ликерные) содержат (в *мг* в 1 *л*) от следов до 50 I и 50—500 II; сидр соответственно 300—500 и 50—250; пиво (Эльзасское) — до 60 II. В. Девяткин

13809. Непрерывное вакуум-охлаждение и осахаривание заторов. Денщиков М. Т. (Răcirea continuă în vid şi zaharificarea plămezii. Denseikov M. T.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 5, 21—22 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 60086. Г. Н.

13810. Научные основы пивоварения. Кук (The science of brewing. Cook A. H.), J. Roy Soc. Arts., 1956, **104**, № 4971, 243—286 (англ.)

Материал, изложенный в виде трех лекций по всем основным проблемам биохимии пивоварения в свете новейших исследований 1951—55 гг. Библ. 38 назв. И. Скурихин

13811. Исследование способа получения пищевого продукта, обогащенного каротином с помощью *Neurospora sitophila* IX. О причине увеличения содержания каротина при пивоварении из жмыха. Исии, Ивагаки (*Neurospora sitophila* によるカロチン強化食品の研究・第9報・味噌熟成中のカロチン増加とその原因・石井隆一郎,岩垣智惠子), 醱酵工學雜誌 Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1954, **32**, № 7, 279—284, 27 (япон.; рез. англ.)

Описаны результаты исследования причины увеличения содержания каротина (I) при пивоварении из жмыхов. Во время пивоварения увеличение содержания I обусловлено абс. приростом кол-ва I, вызванным ростом микроорганизмов, в частности, плесени *Aspergillus*, тогда как прирост, обусловленный лишь потреблением субстрата, значительно меньше. Прирост I в образцах, укрепленных конидиями и $CaCO_3$, оказался меньшим, чем в образцах, укрепленных только конидиями. В случае соевого необезжиренного жмыха (miso), укрепленного только нагретыми конидиями, фракции I, ликопина и всех каротиноидов в образце обнаружили тенденцию к возрастанию. В образце, укрепленном как конидиями, так и $CaCO_3$, фракция I уменьшилась по кол-ву, а фракция ликопина возросла через 2 месяца, после чего первая начала расти, а вторая уменьшаться. Авторы приходят к выводу, что ликопиновая фракция защищает I от разложения. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 10282. Л. Михельсон

13812. Современные продукты из солода.— (Modern malt products.—), Food Manufacture, 1956, **31**, № 5, 177—178, 184 (англ.)

Краткое описание произ-ва мальц-экстракта (сиропа и сушеного) на з-де Fison Limited в Стоумаркете (Англия). А. Е.

13813. Методы определения протеолитической активности ячменя, солода и ферментных препаратов. Вильднер (Über die Messung der enzymatieschen Proteolyse in Gerste, Malz und Enzympräparaten. Wildner H.), Brauwissenschaft, 1954, № 5, 96—100 (нем.; рез. англ.)

Обзор методов определения протеолитич. активности с применением в качестве субстрата эдестина, желатины, гемоглобина. Библ. 22 назв. Н. Леонович

13814. Вода в пивоваренном производстве с биологической точки зрения. Бургер, Гленистер, Беккер (Brewing water in relation to biological aspects of beer production. Burger Martin, Glenister Paul R., Becker Kurt), Brewer's Digest, 1956, **31**, № 2, 54—58, 61—62 (англ.)

Дается описание и приведены результаты лабор. исследований микрофлоры в осадках и слизи на трубопроводах, стенках танков и прочем оборудовании водн. системы пивоваренного произ-ва. Рассмотрено влияние отдельных видов микроорганизмов на качество продукта на разных стадиях произ-ва пива. Описаны методы, наиболее пригодные для микробиологич. испытаний в данных условиях. Исследования установили наличие в осадках бактерий, дрожжей и плесеней, вредных для сусла и пива. Наиболее опасными являются *Aerobacter* sp., *Pichia* sp., они размножаются в сусле при низком pH (напр., 4,7), в атмосфере CO_2 и при наличии 4% спирта. Очистка подающей воду системы и хлорирование воды (при дозах активного хлора ~1 *мг* на 1 *л*) предохраняет пиво от заражения и биологич. порчи. С. Светов

13815. Новая конструкция крана для разлива пива в США. Торнтон-Берри (New beer tap system in USA. Thornton-Berry Rupert), Brewers' Guardian, 1955, **84**, № 5, 56—57 (англ.)

Дано описание и чертеж дозировочно-раздаточного крана для разлива пива из бочек новой конструкции. Самозакрывающийся клапан крана предупреждает проливание пива и потерю CO_2. Кран снабжен обратным клапаном, предупреждающим возвращение пива в боченок, и предохранительным, выпускающим газ при избыточном давлении. А. Кононов

13816. Проверка метода определения яблочной кислоты в винах. Феррейра-ди-Алмейда (Considérations au sujet d'une méthode de dosage de l'acide malique dans les vins. Ferreira de Almeida E., M-me), Bull. Office internat. vin., 1955, **28**, № 298, VII Congrès intern. vigne et vin, 289—293 (франц.)

Проверялся метод определения яблочной к-ты, сущность которого заключается в изолировании яблочной к-ты на основании летучести одних к-т вина и различной растворимости аммонийных солей других к-т и последующем ее титровании. Найдены следующие погрешности метода: 1) аммонийные соли винной, лимонной и янтарной к-т в спирт. р-рах несколько растворимы и ошибочно при анализе учитываются как соли яблочной к-ты; 2) яблочная к-та частично теряется благодаря неполной растворимости ее аммонийной соли, а также при отгонке молочной к-ты; 3) на потерю яблочной к-ты влияют формы к-т, спирт, глицерин и, возможно, некоторые другие в-ва вина; 4) потери различны для разных вин и зависят от формы к-т, в какой они находятся в вине. Н. Простосердова

13817. Определение свободной и общей SO_2 в белых столовых винах. Джослин (Determination of free and total sulfur dioxide in white table wines. Joslyn M. A.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 8, 686—695 (англ.)

Приводятся данные по изучению влияния ряда факторов на определение общего кол-ва SO_2 йодометрич. методом в белых столовых винах. Установлено, что конец р-ции трудно точно установить, так как йод восстанавливает и некоторые несульфитные соединения. Получение ясно выраженной конечной точки титрования зависит от конц-ии крахмала. Скорость титрования сказывается на результатах анализа. Кол-во добавленной щелочи и сокращение времени для ее р-ции могут быть значительно уменьшены без заметного влияния на конечный результат. Щелочи следует добавлять столько, чтобы pH среды повысилось до 12, при этом обычно за 2 мин. освобождается практически вся SO_2. Приводятся данные по определению SO_2 в разных условиях другими хим. методами. О. Захарина

13818. **Безалкогольные напитки в банках с плоскими крышками. Фриман** (Now soft drinks in flat top cans. Freeman William), Canad. Bever. Rev., 1955, **25**, № 4, 32—34, 36, 38, 41—42 (англ.)

Две фирмы Mason Products Co. (Чикаго) и Mission Orange Canning (Воллейфилд) выпустили на канадский рынок безалкогольные напитки в жестяных банках, заделываемых плоскими крышками по типу обыкновенных фруктовых консервов. Дано сравнительное описание оборудования и приведены снимки отдельных цехов предприятий обеих фирм. В. Гурни

13819 К. **Производство безалкагольных напитков из овощей и плодов. Богданская, Богданский, Василевский** (Przemysłowa produkcja bezalkoholowych napojów z owoców i warzyw. Bogdańska Halina, Bogdański Kazimierz, Wasilewski Zygmunt. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spozywcz., 1954, 201 s., 1 nlb., ill., 19, 70 zł.) (польск.)

13820 П. **Получение глицерина** (Recovery of glycerol) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 723230, 2.02.55

Глицерин получают сбраживанием углеводов: сахара, крахмала или мелассы. К сброженной конц. жидкости добавляют гранулированные материалы (напр., песок, кокс, трепел, безводн. сернокислый натрий) в кол-ве и на время, достаточные для образования свободнотекучей смеси. Полученную в результате брожения смесь, состоящую из глицерина, воды и твердых частиц, при перемешивании и подогревании при пониженном давлении, перегоняют в виде паров, содержащих глицерин, непрерывно пополняя убыль испаряющейся жидкости притоком новых ее порций; таким образом глицерин в течение минимально короткого времени находится в соприкосновении с горячей поверхностью. Отходящие пары конденсируют в смеси, из которой затем получают чистый глицерин. Глицерин может быть получен и сразу дробной перегонкой. Перемешивание жидкости осуществляют механически при помощи лопастной мешалки или вибрацией сосуда, в котором находится испаряющаяся жидкость. Нагревают жидкость или паром, впускаемым в кожух сосуда, или лучистой теплотой, или в поле высокой частоты. Гранулированный материал по использовании посредством промывки и сушки или прокалки может быть восстановлен для повторного использования. Приводится описание перегонного аппарата, состоящего из загрузочной воронки, соединенной с трубой, обогреваемой через кожух паром, нагретым до 180—200°. Трубе от гидравлич. насоса сообщается колебательное движение с частотой 1500 циклов в 1 мин. В трубе поддерживается давление в 2 *мм* рт. ст. Другим своим концом труба соединена с циклоном для выделения в нем и удаления твердых взвесей из потока паров, поступающих в него из трубы. Из циклона пары поступают в конденсатор, из которого конденсат собирают в приемник. С. Светов

См. также: Ацетоно-бутиловое брожение 4391Бх.

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *М. С. Гарденин, А. М. Емельянов, А. Л. Прогорович*

13821. **Успехи технологии пищевых продуктов. Ольсен, Милс** (Recent advances in food technology. Olsen Aksel G., Mills Daniel A.), Mech. Engng, 1956, **78**, № 9, 802—814 (англ.)

Обзор. Библ. 44 назв.

13822. **Хранение и технология пищевых продуктов.—** A review of advances in storage and processing techniques. —), Food. Inds. S. Africa, 1955, **8**, № 4, 32, 33 (англ.)

Обзор работ в области переработки и хранения мяса, рыбы и плодов в Англии. И. Гутин

13823. **Связь химии пищевых продуктов с органической химией. Телегди-Ковач** (Az élelmiszerkémia szerves kémiai vonatkozásai. Telegdy-Kováts László), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1955, **6**, № 3-4, 347—361 (венг.)

Доклад комиссии по органич. химии Отделения химии Венгерской академии наук. Библ. 68 назв. Г. Юдкович

13824. **Научно-исследовательский институт консервной, мясной и холодильной промышленности в Будапеште. Пезацкий, Хухла** (Naukowo-badawczy instytut przemysłu konserwowego, mięsnego i chłodniczego w Budapeszcie. Pezacki Wincenty, Chuchla Stanisław), Gospod. mięsna, 1955, **7**, № 10, 27—28 (польск.)

13825. **Холодная стерилизация — новый метод сохранения пищевых продуктов животного происхождения. Джинлеский** (Hladna sterilizacija — nova metoda za konzervisanje životnih namirnica animalnog porekla. Džinleski Borivoje), Tehnika, 1956, **11**, № 5, 753—758; Veterin. glasnik, 1955, **9**, № 10, 695—704 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 21 назв. Г. Н.

13826. **Стерилизация ионизирующим облучением продуктов растительного и животного происхождения. Никкерсон, Проктор, Голдблит** (Ionizing radiations in the processing of plant and animal products. Nickerson John T. R., Proctor Bernard E., Goldblith Samuel A.), Food Technol., 1956, **10**, № 7, 305—311 (англ.)

Изучено влияние облучения катодными лучами на органолептику и некоторые хим. показатели ряда пищевых продуктов растительного и животного происхождения. Опыты проводили со спаржей, брокколи, брюссельской и цветной капустой, овощной фасолью, лимской фасолью, зеленым горошком, шпинатом, бататами, черносливом, изюмом, макаронами, палтусом, треской. Облучение производили на генераторе Ван-де-Граафа при напряжении 3 млн. *в*; дозы облучения от $1{,}5 \cdot 10^6$ до $2{,}0 \cdot 10^6$ фэр. Показано, что без ухудшения органолептич. показателей выдерживают стерилизацию облучением следующие продукты: овощная фасоль, брюссельская капуста, бататы, чернослив, изюм, треска, палтус. Вкус остальных продуктов ухудшается. Показано, что при облучении овощей, экспериментально зараженных *Cl. sporogenes* устойчивость данных микроорганизмов по отношению к облучению увеличивается при облучении в атмосфере N_2, в замороженном состоянии и при применении вакуумукупорки.

Показано, что содержание аскорбиновой к-ты в овощах при облучении резко понижается. Упаковка в атмосфере N_2 и облучение в замороженном состоянии не предохраняет аскорбиновую к-ту от разрушения. Напротив, хлорофилл меньше разрушается при замораживании и вакуумукупорке продукта.

Т. Сабурова

13827. **Определение термических коэффициентов коллоидных материалов.** Лепилкин А. Н., Тр. Моск. технол. ин-та мяс. и молочн. пром-сти, 1956, № 6, 49—57

Дан расчет распределения т-ры по толщине системы, состоящей из двух неограниченных пластин с разными термич. коэфф. (теплопроводность, температуропроводность и теплоемкость). Описан прибор для определения термич. коэфф., сконструированный с учетом условий решения приведенной задачи. Изложена методика расчета термич. коэфф. при нестационарном температурном поле. Приведены установленные на основании эксперим. данных значения термич. коэфф. для дефибринированной крови и желатины. Точность работы прибора и правильность предложенной методики проверены на дистилл. воде. Прибор и методика рекомендованы для определения термич. коэфф. различных пищевых продуктов. Даны схемы прибора.

В. Долговский

13828. **Замораживание и сушка скоропортящихся пищевых продуктов при пониженном давлении.** Балуха-Маркос (Congelación y secado a presión reducida de sustancias inestables. Baluja Marcos Gonzalo), Rev. cienc. apl., 1956, **10**, № 4, 324—333 (исп.)

Обзор. Библ. 17 назв.

Г. Н.

13829. **Стерилизация продуктов животного происхождения.** Грэмадэ (Conservarea prin sterilizare a produselor de origină animală. Grămadă G.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1955, № 5, 4—6 (рум.)

Рассмотрено влияние основных факторов (род и кол-во микроорганизмов, кислотное число продукта, скорость проникновения тепла к центру сосуда, т-ра и продолжительность стерилизации) на эффективность стерилизации. Дана оценка методов контроля готовой продукции.

А. Марин

13830. **Пищевые продукты-заменители.** Бхатия, Бейнс (Substitute foods. Bhatia D. S., Bains G. S.), Food Manufacture, 1956, **31**, № 9, 376—380, 390 (англ.)

Обзор литературы по вопросам произ-ва заменителей молока, сливок, масла, риса, яиц, мяса, кофе, чая, какао. Библ. 100 назв.

Г. Н.

13831. **Значение предварительного ознакомления дегустатора с характером качественного различия образцов.** Реффенспергер, Пилгрим (Knowledge of the stimulus variable as an aid in discrimination tests. Raffensperger Elsie L., Pilgrim Francis J.), Food Technol., 1956, **10**, № 6, 254—257 (англ.)

При органолептич. пробах, определяющих различие по вкусу двух пищевых продуктов, дегустатору не дается никаких указаний на то, в чем заключается разница между образцами. Так испытываются образцы по методу, при котором на испытание предлагают три образца, из которых два являются дубликатами, и дегустатор должен определить третий — непарный образец. Между тем ознакомление дегустатора с характером изменений, внесенных в непарный образец, способствует более правильному установлению разницы между образцами. В подтверждение такого положения были проведены опытные дегустации апельсинного сока. Всего было проведено 4 серии испытаний, для установления образцов, в которые было добавлено: 1) 1,5% сахара, 2) 0,075% лимонной к-ты; 3) 0,125% лимонной к-ты и 4) 1,5% сахара + 0,25% лимонной к-ты. Дегустацию проводили 2 группы, приблизительно одинаковые по численности: одна из квалифицированных дегустаторов, другая — из лиц, не имеющих опыта. Сравнивалось кол-во правильных ответов, полученных в том случае, когда дегустаторы не получали никакой информации о характере изменений, внесенных в непарный образец, и в тех случаях, когда дегустатором давались указания: «в отличающийся образец прибавлен сахар» или он «менее кисел» и т. п. Всего испытана эффективность 7 подобных характеристик, в том числе и заведомо неправильных (напр., для образца с прибавленной лимонной к-той давалось «указание» — «отличающийся образец слаще»). Результаты испытаний показали, что правильная информация о характере различия между испытываемыми образцами дает положительные результаты в отношении увеличения процента правильных ответов, сравнительно с ответами, полученными при отсутствии всякой информации. Результаты показали также, что дегустаторы принимают к руководству и дезориентирующую, неправильную информацию, приводящую к снижению процента правильных ответов по сравнению с случаем отсутствия информации.

С. Светов

13832. **Зависимость порога вкусового ощущения от структуры продукта.** Макки, Валасси (The discernment of primary tastes in the presence of different food textures. Mackey Andrea Overman, Valassi Kyriake), Food Technol., 1956, **10**, № 5, 238—240 (англ.)

Проведено сравнительное определение порога ощущения сладкого, кислого, горького и соленого вкуса, для чего брали сахарозу, виннокаменную к-ту, поваренную соль и кофеин в р-рах дистилл. воды, томатном соке и молочном креме, изготовленном на яйцах. Последние два продукта были опробованы в жидком виде, в виде желе и в сбитом виде. Показано, что ощутимая конц-ия всех в-в наиболее низкая в дистилл. воде и в жидкой фазе, и наиболее высокая в желе. Сбитые продукты занимают промежуточное положение между жидкой фазой и желем. Независимо от конц-ии в-в и от структуры продукта присутствие соли, сахарозы и кофеина легче обнаруживается в креме, чем в томатном соке, и наоборот, в томатном соке легче обнаруживается добавление виннокаменной к-ты, что объясняется буферным действием белков яиц и молока в креме.

Т. Сабурова

13833. **Определение тиамина в пищевых продуктах.** Кевеи, Кисел, Шимек (Tiamin meghatározása élelmiszerekben. Kevei Jánosné, Kiszel Józsefné, Simek Ferencné), Élelm. ipar, 1955, **9**, № 12, 370—374 (венг.; рез. русс., нем., англ.)

Навеску продукта (40—100 *г*) в течение 90 мин. экстрагируют смесью 50—100 *мл* 80°-ного спирта и 10—40 *мл* 0,1 н. HCl. К экстракту прибавляют 50 *мл* р-ра такадиастазы (0,25—1 *г*) в Na-ацетатном буфере с pH 4,5 и выдерживают 2 часа при 40°. Экстракт осветляют р-ром, содержащим 300 *г* $(CH_3COO)_2Pb$ и 100 *г* PbO на 1 *л* воды, избыток свинца осаждают насыщ. р-ром Na_2HPO_4. Тиамин экстракта адсорбируют на 0,75 *г* активированного угля, который после этого 3—4 раза промывают водой при 40—50°. Тиамин вымывают 0,05 н. и 0,1 н. HCl и дважды 25°-ным спиртом (по 5 *мл*). Нейтрализуют 5 *мл* экстракта 1 н. щелочью (метилрот) и прибавляют 2 *мл* Na-ацетатного буфера с pH 6,2, 0,5 *мл* насыщ. р-ра KCl, 0,5 *мл* 0,5%-ного р-ра аммониевой соли бутилнафтилсульфокислоты, доводят до 10 *мл* и полярографируют в промежутке 0,9—1,6 *в* в токе азота капающим ртутным катодом. Расхожде-

ние параллельных определений ±5%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 38030. Г. Юдкович

13834. **Эмульсионный метод определения жиров в пище. Федотов В. П.**, Вопр. питания, 1956, 15, № 4, 51—52

Описан метод определения пищевых жиров, основанный на извлечении их р-ром трихлоруксусной к-ты в ацетоне (50 *г* в 25 *мл*) с последующим разбавлением части фильтрата водой (в 100 раз) и измерении мутности р-ра путем сравнения со шкалой разведений стандартного р-ра комбижира (0,1 *г* в 9,9 *мл* р-рителя). Результаты хорошо совпадают с результатами, полученными экстракционным методом. На одно определение требуется 5—10 мин. В. Сафонов

13835. **Измерения и методы контроля технологических процессов в пищевой промышленности. Часть I. Значение pH в повышении качества продукции. Ньюэлл** (Measurement and control in food processing — Part I. pH can improve product quality. Newell J. Geoffrey), Food in Canada, 1954, 14, № 7, 7, 8, 29 (англ.)

Описаны способы измерения pH на разных стадиях технологич. процессов. Г. Т.

13836. **Оборудование пищевого производства. Террелл** (Behind the scenes in food preparation. Tyrell A. E.), Gas World, 1955, 142, № 3709, 50—51 (англ.)

Описано применение оборудования, работающего на газе, в произ-ве пищевых продуктов. И. Г.

13837. **Йод и санитария. Гершенфелд** (Iodine and sanitation. Gershenfeld Louis), J. Milk and Food Technol., 1955, 18, № 9, 220—225 (англ.)

Рассматриваются вопросы, связанные с применением свободного йода и йодофоров для дезинфекции оборудования пищевой пром-сти. В. Новикова

13838. **Использование излишков сельскохозяйственных продуктов, в частности мокрая переработка кукурузы. Прайс** (Surplus agricultural products utilization, with particular reference to the wet milling of maize. Pryce N. A. C.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 6, 125—127 (англ.)

Обсуждаются вопросы промышленного использования излишков урожая с.-х. продуктов в условиях Ю.-Африканского Союза. При сухом размоле кукурузы от зерен отделяют зародыши, которые используют для произ-ва масла. При мокрой переработке разделяют основные части кукурузных зерен — зародыш, клетчатку, белки в виде глютена и крахмал. Дается краткое описание процессов получения различных продуктов из замоченных кукурузных зерен (белковый корм для скота, крахмал для производственных целей бумажной и текстильной пром-сти; мука из очищ. крахмала; кристаллич. крахмал для прачечных; частично гидролизованный крахмал для текстильной и кондитерской пром-сти; декстрины для произ-ва клеев и для использования в литейном произ-ве; жидкая глюкоза, используемая в кондитерском произ-ве, в произ-ве безалкогольных напитков и при дублении кожи; твердая глюкоза, используемая в пивоварении и для других целей; медицинская глюкоза). Из белковых в-в кукурузы могут быть получены глутаминовая к-та и зеин. Семена подсолнечника и арахиса перерабатываются на масло и жмых. С. Светов

13839. **Возможность улучшения качества муки при помощи витамина С. Черутти** (Possibilità di miglioramento delle farine con vitamina C. Cerutti Giuseppe), Alimentazione, 1956, 6, № 5, 30—32 (итал.)

Обзор. Библ. 19 назв. Г. Н.

13840. **Химические добавки, улучшающие качество муки и хлеба. Вердехо-Вивас** (Aditivos químicos intencionales en la barina yen el pan. Verdejo Vivas Guillermo), Farmac. nueva, 1956, 21, № 233, 332—342 (исп.)

Обзор. Библ. 52 назв. Г. Н.

13841. **Об улучшении муки химическими добавками. Тёйфель** (Mehl- «Verbesserung» mit Chemikalien? Täufel K.), Umschau, 1956, 56, № 14, 426—429 (нем.)

Обсуждение вопроса отбелки и повышения хлебопекарных качеств муки с точки зрения безвредности употребляемых для этих целей хим. в-в. Для отбелки муки обычно используются окислители: NO_2, NCl_3, ClO_2, не безвредные физиологически и не улучшающие пищевых достоинств муки, а, наоборот, снижающие их, вследствие разрушения отдельных витаминов. Для повышения хлебопекарных качеств используются препараты различных торговых названий, в основе их лежат: броматы, персульфаты, бораты, йодаты или их комбинации в кол-ве 0,001—0,02%. Эти в-ва уплотняют клейковину (образование S-мостиков между аминокислотами и пр.), что объективно сказывается на увеличении пористости и объема хлеба. Однако продукты их распада остаются в хлебных изделиях и вместе с последними поступают в организм (с 140 *г* хлеба поглощается 3 *мг* KBr и 7—12 *мг* NH_4HSO_4). Для выяснения физиологич. действия аккумулируемых организмом в-в подобного рода необходимо проведение длительных опытов на животных. В. Гурни

13842. **Каталаза и оксидазная активность пшеничной муки. Хоторн, Тодд** (Catalase in relation to the unsaturated-fat oxidase activity of wheat flour. Hawthorn J., Todd J. P.), Chemistry and Industry, 1955, № 16, 446—447 (англ.)

Рассматривается роль каталазы (К) в процессе отбеливания каротиноидных пигментов в хлебном и макаронном тесте. Добавление незначительного кол-ва К ускоряет разрушение каротиноидных пигментов теста при обильном насыщении O_2. При воздействии К (из бычьей печени) свободной от липооксидазы в присутствии линолевой к-ты в качестве субстрата значительное разрушение каротина наступало через 2 мин. при конц-ии К 0,2 γ/*кг*. Пшеничная мука 80%-ного выхода содержит 0,6 γ/*кг* чистой К, что вполне достаточно для отбеливания каротина в указанной выше смеси. Считается установленным, что К принимает участие в процессах окисления жиров, содержащих ненасыщ. к-ты, регулируемых оксидазными системами. А. Орлов

13843. **Сорта муки, используемые в СССР для производства макаронных изделий. Мельничук** (Fàinurile folosite pentru fabricarea pastelor fàinoase în U. R. S. S. Melniciuc Gh.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 4, 3—4 (рум.)

13844. **Основные принципы хлебопечения и способ производства хлеба. I, II. Араи** (製パン原理の一察考とS780製パン法. その 1,2. 荒井喜作), 製菓製パン, Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1955, 21, № 1, 69—73; № 2, 124—128 (япон.)

Описан технологич. процесс произ-ва хлеба сорта S 780. Приведены данные, характеризующие технологич. режим и качеств. показатели. Г. Н.

13845. **Влияние температуры на выход теста. Штефан** (Teigtemperatur und Teigausbeute. Stephan H.), Brot und Gebäck, 1956, 10, № 7, 147—148 (нем.) См. также РЖХим, 1956, 49212.

13846. **Влияние воды, извлеченной солью из дрожжевых клеток, на свойства теста. Шульц** (Die Beeinflussung der Teigbeschaffenheit durch das Hefezellwasser. Schulz A.), Brot und Gebäck, 1956, 10, № 7, 151 (нем.)

Приводятся данные о влиянии 1—5% воды, извлеченной солью из дрожжевых клеток, на ход газообразования и газоудерживающую способность теста. См. также РЖХим, 1956, 67068. А. Емельянов

13847. Влияние температуры и консистенции закваски на содержание редуцирующих сахаров (мальтозы) в хлебе. Древс (Der Einfluß der Sauer-Temperatur und Festigkeit auf den Gehalt des Sauerteigbrotes an reduzierenden Zuckern (Maltose). Drews E.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 7, 142 (нем.)

В опытных выпечках ржаного хлеба с оставлением «основной закваски на ночь» при различном температурном режиме брожения и различной консистенции теста, наряду с молочной и уксусной к-тами, определялось и содержание мальтозы. Установлено, что последнее возрастает с увеличением содержания уксусной к-ты и с уменьшением молочной к-ты в хлебе. Большое кол-во уксусной к-ты подавляет деятельность микроорганизмов, продуцирующих молочную к-ту из редуцирующих сахаров, и, одновременно, задерживает сбраживание сахаров дрожжами. Содержание мальтозы в хлебе, поставленном на дрожжах, значительно увеличивается с увеличением кол-ва добавленной в тесто уксусной к-ты. См. РЖХим, 1956, 60239. А. Емельянов

13848. О содержании молочной и уксусной кислот в хлебе в зависимости от температуры и консистенции закваски. Древс (Der Milch- und Essigsäuregehalt des Sauerteigbrotes in Abhängigkeit von der Sauertemperatur und Festigkeit. Drews E.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 7, 141 (нем.)

Результаты опытных выпечек ржаного хлеба с оставлением «основной закваски на ночь» при различном температурном режиме брожения и различной консистенции теста. См. РЖХим, 1956, 60239. А. Емельянов

13849. Эмульгаторы в хлебопекарной промышленности. Харпер (Emulsifiers in the bakery industry. Harper B. E.), Australas., Baker and Millers J., 1956, **59**, № 5, 40, 43, 45, 47 (англ.)

Краткий обзор применения моностеаратов глицерина и других эмульгаторов в произ-ве хлеба и мучных кондитерских изделий. А. Емельянов

13850. Об образовании муравьиной кислоты в процессе хлебопечения и ее определении. Древс (Über die Entstehung von Ameisensäure beim Backprozeß und ihre Bestimmung. Drews E.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 8, 166—171 (нем.)

Хроматографией на бумаге установлено присутствие заметных кол-в муравьиной к-ты (I) в образцах ржаного хлеба из цельного зерна, что объясняет его устойчивость при хранении. Содержание I возрастает с увеличением времени и т-ры выпечки хлеба. Такое же влияние оказывает и стерилизация паром нарезанного хлеба. С увеличением кол-ва I повышается интенсивность окраски мякиша, что указывает на тесную связь содержания I в хлебе с р-цией потемнения мякиша в процессе выпечки, а также на значение карамелизации сахаров для образования I. Как при карамелизации сахаров, так и при р-ции потемнения, происходящей между сахарами и азотистыми соединениями со свободными аминогруппами, образуется оксиметилфурфурол, который в кислой среде хлеба разлагается на I и левулиновую к-ту. Связь образования I с р-цией потемнения подтверждена опытами с применением патоки при изготовлении хлеба. Добавление в тесто безазотистых гидролизатов крахмала (глюкозная патока) не привело к повышению содержания I в ржаном хлебе из обойной муки; напротив, применение содержащей азот патоки, которая приобретает темный цвет уже в процессе гидролиза крахмала, дало значительное повышение кол-ва I в хлебе. Большую роль играет здесь и крупнота помола муки из цельного зерна. Тонкий помол обеспечивает лучшие условия для осахаривания крахмала при тестоведении и одновременно большее кол-во способных к р-ции азотистых соединений. Поэтому при тонком помоле получают в хлебе больше I, чем при грубом. Определение содержания I проводилось гравиметрич. методом с $HgCl_2$, описание которого приводится. А. Емельянов

13851. Опыты по выделению и определению ароматических веществ ржаного хлеба. Томас, Роте (Versuche zur Isolierung und Identifitierung der Aromastoffe des Roggenbrotes. Thomas B., Rothe M.), Ernährungsforschung, 1956, **1**, № 2, 362—371 (нем.)

В поисках объективных методов оценки вкуса хлеба проведены опыты по выделению, идентификации и колич. определению ароматич. в-в (АВ) ржаного хлеба экстрагированием эфиром мякиша в аппарате Сокслета и исследованием полученного экстракта. Перегонка экстракта с водяным паром оказалась неприменимой ввиду больших потерь АВ вследствие их окисления и полимеризации. Разделение экстракта на 3 фракции осуществлено обработкой его петр. эфиром в смеси с водн. р-ром спирта (95 ч. воды и 5 ч. спирта). I фракция, растворимая в петр. эфире, после удаления последнего в вакууме, представляла маслообразный остаток со слабым запахом фруктов, содержащий, по-видимому, незначительную часть АВ хлеба, не растворимых в воде, типа эфиров или высших спиртов. Большая часть АВ найдена во фракции, извлеченной из водн. фазы взбалтыванием с эфиром. После его испарения остался маслообразный продукт (II фракция) с явно выраженным запахом хлеба и ощутимым запахом ромашки. Установлено наличие в ней оксиметилфурфурола и фурфурола. Для удаления свободных к-т водн. фаза обработана 2 н. Na_2CO_3, после чего из эфирного р-ра изолировано незначительное кол-во в-в (III фракция) со слабым ароматом печенья. Распределительной хроматографией на Al_2O_3 II фракции установлено наличие в ней по крайней мере четырех соединений с карбонильными группами. Для определения общего содержания АВ в хлебе испробованы два метода: 1) определение редуцирующих в-в с помощью смеси бихромата калия и серной к-ты и 2) с динитрофенилгидразином. Предложена оригинальная методика получения водн. конденсата АВ из нагреваемого до 100—110° каравая хлеба с последующей обработкой динитрофенилгидразином и фотометрированием. Содержание АВ в хлебе находится в пределах 0,1 *мг* %; наиболее сильным запахом обладают в-ва типа альдегидов и кетонов, быстро изменяющиеся при выделении. А. Емельянов

13852. Исследования ароматических веществ хлеба. Томас, Роте (Versuche zur Erfassung des Aromagehaltes von Brot. Thomas B., Rothe M.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 8, 157—162 (нем.)

Разработанный авторами метод колич. определения общего содержания альдегидов (I) в хлебе применен к изучению зависимости аромата различных сортов хлеба, определяемого органолептически, от суммарной величины кол-ва I, выраженной в *мг*% фурфурола к сухим в-вам хлеба. Для определения из середины исследуемого хлеба отбирают цилиндрич. пробоотборником 5—25 *г* мякиша (в зависимости от типа хлеба) и помещают его в U-образную стеклянную трубку с запаянными концами и двумя горизонтальными отверстиями в каждом колене, через одно из которых постоянно подают азот со скоростью 15 *мл/мин* в течение 2 час. при нагревании трубки до 130°. Через отверстие в другом колене трубки выходят летучие в-ва и водяные пары, собираемые последовательно в 3 приемника (1-й с 15 *мл* дистилл. воды, 2-й с 20 *мл* дистилл. воды и 3-й контрольный, для проверки скорости движения газов). Дальнейшее определение I проводят фотометрически после добавления к 10 *мл* полученного р-ра I 2 *мл* 0,2%-ного водно-солянокислого р-ра 2,4-дифенилгидразина, отмечая степень помутнения и сравнивая ее с калибровоч-

ной кривой, построенной по р-рам фурфурола известной конц-ии при аналогичной их обработке. Точность метода ±5%. Применение этого метода к анализу различных сортов хлеба установило четкое соответствие кол-ва I с интенсивностью аромата, напр., ржаной хлеб из обойной муки, имеющий сильный запах, имел и относительно бо́льшее кол-во I. В корке найдено I больше, чем в мякише. Хлеб более длительной выпечки содержал большее кол-во I и имел более сильный аромат. Влияние выходов ржаной муки сказывается особенно сильно при переходе от 80 к 100%, когда резко повышается содержание I. В пшеничной муке помол оказывает незначительное влияние на содержание I. Добавление ячменного солода повышает содержание в хлебе I. Отмечено наличие в ржаном хлебе из цельного зерна двух видов I. А. Емельянов

13853. О природе ароматических веществ, образующихся при выпечке хлеба. Роч (Über die Natur der beim Backen entstehenden Aromstoffe. Rotsch A.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 8, 162—166 (нем.)

Титриметрическое определение общего содержания ароматич. в-в в хлебе по величине окисляемых в-в путем продувания образца мякиша воздухом и окисления $KMnO_4$ или дистилляцией летучих в-в мякиша с водяным паром и окислением $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 не установило четкой зависимости интенсивности аромата хлеба от кол-ва окисляемых в-в, что объясняется наличием в мякише спирта, также окисляемого этими методами. Для выделения летучих ароматич. в-в из хлеба оказался более пригодным способ продувания воздухом мякиша, нагреваемого на водяной бане. Анализ этим методом, подробное описание которого приведено, различных видов хлеба и печенья установил преобладание уксусной к-ты (I) и фурфурола (II) среди летучих в-в мякиша в ржаном и ржано-пшеничном хлебе (50 : 50), приготовленном на закваске. В образцах хлеба, поставленных на дрожжах, полностью отсутствуют как I, так и II. В хлебе на сухой закваске найдено лишь небольшое кол-во II при отсутствии I. Кол-во II возрастает с увеличением закваски и времени выпечки, а в хлебе из смеси пшеничной и ржаной муки с увеличением кол-ва последней. Тесто в конце брожения еще не содержит II, последний образуется из содержащих пентозы слизевых в-в ржаной муки под действием к-т и ферментов лишь при выпечке хлеба. В мякише пшеничного хлеба, поставленного на закваске, II не найдено. II образуется в корке ржаного и пшеничного хлеба, а также различных сортов печенья в качестве продукта р-ции потемнения из сахаров и декстринов. Приводится описание спец. аппаратуры и колориметрич. метода определения II в хлебе и печенье. А. Емельянов

13854. Об измерении pH в тесте и в хлебе. Дёрнер, Штефан (Über pH-Untersuchungen an Teigen und Broten. Dörner H., Stephan H.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 8, 171—175 (нем.)

Проведено измерение pH при помощи стеклянного каломельного электрода непосредственно в тесте и хлебе (ржаном, смешанном и пшеничном) по стадиям тестоведения. При изготовлении ржаного хлеба по берлинской укороченной схеме тестоведения значения pH спелого теста и готового хлеба совпадали; при изменении pH в зависимости от кол-ва закваски изменялась эластичность мякиша: лучшая эластичность получена при pH спелого теста и хлеба 4,15 и градусе кислотности 9,5, когда на закваску брали 45% муки. При увеличении выходов закваски (с 160 до 220) возрастает градус кислотности хлеба (с 7,8 до 8,3), но его pH остается на одном уровне (4,3). При увеличении выходов теста (с 149,1 до 163,9) pH хлеба не изменяется (4,30—4,35). Чем выше т-ра закваски, тем быстрее снижается ее pH; влияния т-ры теста на его pH не наблюдалось. При выдержке закваски в течение 2—4 час. при 35° pH ее уменьшается (с 4,75 до 4,00), что влияет и на эластичность мякиша. Величина pH смешанного (ржано-пшеничного) хлеба возрастает с увеличением в смеси пшеничной муки. Установлено, что в пшеничном тесте величина pH снижается скорее при меньшей задаче дрожжей в опару. pH пшеничного хлеба выше, чем pH теста, из которого он выпечен. А. Емельянов

13855. К определению пропионата кальция в ржаном хлебе. Древс (Zur Bestimmung von Calciumpropionat im freigeschobenen Roggenbrot. Drews E.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 7, 156 (нем.)

См. также РЖХим, 1956, 49218.

13856. Исследование хлеба и хлебо-булочных изделий методом хроматографии на бумаге. Сообщение 2. Обнаружение летучих кислот. Древс (Papierchromatographische Untersuchungen an Brot und Backwaren. 2. Mitteilung. Nachweis flüchtiger Säuren. Drews E.), Brot und Gebäck, 1955, **9**, № 3, 45—47 (нем.)

Рекомендуется метод хроматографии на бумаге для идентификации летучих жирных к-т в хлебе (муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной). Из эфирной вытяжки хлеба, подкисленного 10%-ной H_2SO_4, удаляют омылением жиры и дистилляцией получают смесь летучих к-т, которые определяют на фильтровальной бумаге Шлейхер и Шюлль № 204 b при помощи различных проявителей(напр., бромкрезоловый зеленый и др.). Отмечается пригодность метода для одновременного обнаружения консервирующих в-в в хлебе. Приводится детальное описание метода и схема установки для дистилляции летучих к-т. Сообщение 1 см. Getreide und Mehe, 1953, **3**, № 11, 85—88; № 12, 90—91. Г. Канеман

13857. Таблица пороков хлеба для оценки его качества. Шульц (Die Brotfehlertabellei zur Vereinfachung der Brotbeurteilung. Schulz A.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 7, 146—147 (нем.)

Предлагается 30-балльная схема оценки качества хлеба, в которой на форму и объем хлеба отведено 3, на качество корки 3, мякиша 12, свойства при разрезании 2, вкус 8 и градус кислотности 2 балла. При общей оценке в 27—30 баллов хлеб признается очень хорошего, при 24—26 баллах хорошего, при 21—23 баллах посредственного, <21 балла очень посредственного качества. Подробно рассмотрены пороки хлеба, снижающие балльную оценку по всем показателям качества. А. Емельянов

13858. Глубокое замораживание мелких хлебобулочных изделий. Штефан (Tiefkühlung von Weizenkleingebäck. Stephan H.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 7, 148 (нем.)

Указания по замораживанию, хранению и размораживанию. См. также РЖХим, 1956, 80027. А. Емельянов

13859. Хлебные изделия на химических разрыхлителях. Харкин (Powder aerated goods. Harkin Wm.), Australas. Baker and Millers J., 1954, **57**, № 692, 86—89 (англ.)

Даны рецептуры и способы приготовления малиновых, кофейных, миндальных, вишневых и других сладких булочек на хим. разрыхлителях Г. Канеман

13860. Предупреждение усадки печенья струцель. Дёрнер (Maßnahmen zur Verhütung des Setzens von Streuselkuchen. Dörner H.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 7, 149 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 49227.

13861. К исследованию миндальных пряников. Менгер (Bemerkungen zur Untersuchung von Elisenlebkuchen. Menger A.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 7, 149—151 (нем.)

Приводятся расчеты для определения содержания муки, миндаля и орехов при различном содержании влаги в миндальных пряниках. А. Емельянов

13862. Формование конфет выдавливанием. Мейхью (Extruding candy. Mayhew James E.), Manufact. Confectioner, 1956, 36, № 4, 23—24 (англ.)

Описывается способ изготовления кондитерских изделий на шнековых прессах различных конструкций путем выдавливания конфетной массы. Производительность машин от 90 до 900 *кг/час*. Указываются рецептуры и способ подготовки. А. Цыбульский

13863. Определение молочных продуктов в шоколаде и других пищевых продуктах методом хроматографии на бумаге. Цербулис (Detection of milk products in chocolate and other foods by paper chromatography. Cerbulis J.), Rev. internat. chocolat, 1955, 10, № 9, 342, 344—346 (англ., франц.)

Описан метод, основанный на определении лактозы. Пятна испытуемого 5—8%-ного р-ра диам. 5—7 *мм* наносили на фильтровальную бумагу Ватман № 1. В качестве р-рителя применяли смесь бутанол-пиридин-вода (3 : 2 : 1,5). Через 24—48 час. бумагу подсушивали, промывали эфиром, обрабатывали соответствующими р-рами и подогревали. 0,5 *г* *n*-анизидина в 3 *мл* 85—88%-ной фосфорной к-ты разбавляли 100 *мл* 80%-ного метанола. Полученным р-ром обрабатывали полоски бумаги и выдерживали их в течение 5 мин. при 100°. Кетозосодержащие сахара проявлялись в виде желтых пятен, все другие сахара — коричневых. 2 *г* трифенилтетразолхлорида растворяли в 100 *мл* воды и смешивали со 100 *мл* 1 н. NaOH. Обработанные этим р-ром полоски бумаги выдерживали в течение 5—10 мин. при 70°, промывали водой и сушили на воздухе. Редуцирующие сахара проявлялись в виде красных пятен. Этим методом легко определить коровье масло топленое и сливочное, цельное и снятое молоко в порошке, сухие сливки, пахту и сыворотку, добавленные в шоколад, жиры и другие продукты даже в небольших кол-вах. А. Орлов

13864. Оборудование для кондитерских фабрик и хлебозаводов и его эксплуатация. 1, 2, 3, 4, 5, 6. Влияние оборудования и вентиляции на процессы разложения пищевых продуктов и появление плесени. Инсима (製菓製パン工場の理想的設備とその運營法.I. 工場の設備並に通風と腐敗. 黴の關係. (製菓製パン工場の理想的設備とその運營法.(二,三,四,五六),飯島友治),製菓製パン, Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1955, 21, № 6, 70—74; № 7, 122—123; № 8, 126—127; № 9, 92—94; № 10, 88—89; № 11, 92—93 (япон.)

13865. Вкусовые и ароматические добавки в кондитерских изделиях. Яновский (Flavor additives in candy. Janovsky Harold), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1955, 65, № 6, 70, 72 (англ.)

Рассматривается вопрос о хим., ароматич. и вкусовых в-вах, используемых в пищевой пром-сти в качестве добавок, с точки зрения их токсичности. В. Н.

13866. К вопросу об истории применения вкусовых веществ. Кёйпер (Enkele beschouwingen betreffende de geschiedenis der smaakstoffen. Kuiper L.), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1955, 23, № 7, 263—266 (голл.)

Доклад на конгрессе работников кондитерской пром-сти в Амстердаме. Г. Н.

13867. Изучение возможности использования в плодоовощной промышленности плодов земляничного дерева *Arbutus unedo* L. Шульц, Кведер, Хоргас (Prilog poznavanju ploda maginje (*Arbutus unedo* L.) i mogućnosti njegove primjene u voćnoj industriji. Šulc D., Kveder H., Horgas D.), Kemija u industriji, 1956, 5, № 6, 113—117 (сербохорв.; рез. франц., англ., нем.)

Изучен хим. состав и технологич. качества плодов. Показано, что плоды обладают высоким содержанием сухих в-в (28,2%), сахаров, пектина, являются богатым источников витаминов (тиамина, рибофлавина, никотиновой и аскорбиновой к-т), железа и минер. солей, что делает их ценным пищевым продуктом. Технологич. испытание показало, что плоды земляничного дерева можно с успехом использовать для приготовления варенья и джемов, особенно в смеси с другими плодами (земляника, абрикосы и др.). Благодаря высокому содержанию пектиновых в-в (1,32%) плоды являются хорошей основой для приготовления джемов и желе. Т. Сабурова

13868. Органические кислоты персиков. Дейвид, Лу, Марш (Organic acids in peaches. David J. J., Luh B. S., March G. L.), Food Res., 1956, 21, № 2, 184—194 (англ.)

Методом хроматографии на бумаге и на силикагелевой колонке изучено изменение состава органич. к-т некоторых сортов персиков с отделяющейся и неотделяющейся косточкой в период развития и созревания плодов. Показано, что основными к-тами персиков являются лимонная, яблочная и хинная; возможно присутствие уксусной, аспарагиновой, слизевой, галактуроновой к-т. Общая титруемая кислотность и конц-ия лимонной и яблочной к-т увеличивается по мере развития плодов и уменьшается по мере созревания. Для сортов персиков с неотделяющейся косточкой характерно при созревании более быстрое убывание лимонной к-ты по сравнению с яблочной. В консервной стадии зрелости отношение яблочной к-ты к лимонной для персиков с неотделяющейся косточкой равно 6,0, а для персиков с отделяющейся косточкой равно 2,0. Т. Сабурова

13869. Сравнение результатов газового хранения яблок с холодильным и обычным хранением. Ландфалль (Lagringsforsøk med epler 1948—1952. Gasslagring sammenlikna red lagring i kjølelager og ventilert lager. Landfald Rolf), Forskn. og forsøk landbr., 1956, 7, № 3, 205—255 (норв.; рез. англ.)

Изучена возможная длительность хранения яблок в холодильной камере при 1° и 4—5°, при тех же т-рах в атмосфере, содержащей различное кол-во CO_2 и O_2, и в обычных вентилируемых плодохранилищах, охлаждаемых наружным воздухом. Т-ра колебалась в пределах 1—12°. Опыты проводили с 5 сортами яблок в течение 3—8 месяцев. Скорость дозревания яблок в процессе хранения характеризовали определением жесткости на прокол, кислотностью и содержанием растворимых сухих в-в. Показано, что газовое хранение во всех случаях замедляет дозревание плодов и уменьшает потерю в весе. В атмосфере, содержащей 10% CO_2 + 11% O_2, созревание плодов протекает быстрее, чем при 5% CO_2 + 3% O_2. При прочих равных условиях, чем выше т-ра хранения, тем быстрее дозревание. Газовое хранение уменьшает поражаемость плодов плесневыми грибками, но увеличивает поражаемость загаром. Наименьшая порча плодов имеет место при хранении в вентилируемых плодохранилищах. Приведены подробные данные сохраняемости отдельных сортов яблок. Т. Сабурова

13870. Опыты 1954—1955 гг. по сохраняемости яблок сорта «боскопский красавец». Ульрих, Леблон (Expériences de 1954—1955 sur da conservation de la pomme Belle de Boskoop. Ulrich R., Leblond Cl.), Rev. gén. froid, 1956, 33, № 2, 139—145 (франц.)

Изучено влияние упаковки на сохраняемость яблок; опыты проводили с сортом «боскопский красавец», подверженным загару. Проведены три серии опытов при 4°. В результате 7-месячного хранения установлено, что упаковка в бумагу типа папиросной увеличивает потерю в весе плодами, что способствует пожелтению,

а также появлению темных пятен. Промасленная бумага уменьшает потери в весе, но в условиях опыта плохо защищает плоды от потемнения и сообщает плоду посторонний запах (особенно арахидное масло). Алюминиевая фольга содействует появлению пятен и сообщает плодам неприятный посторонний запах. Полиэтилен задерживает появление пятен, но препятствует развитию аромата плодов; по выходе из холодильной камеры плоды быстро темнеют. В. Павлова

13871. **Некоторые опыты холодильного хранения яблок сорта «ренет канадский» (1954—1955 гг).** Ульрих, Леблон, Полен (Quelques expériences sur la réfrigération des pommes de la variété Reinette de Canada. (Année 1954—55). Ulrich R., Leblond Cl., Paulin A.), Rev. gén. froid, 1956, **33**, № 4, 339—342 (франц.)

Изучалось влияние относительной влажности воздуха на поведение яблок сорта «ренет серый канадский», помещенных в термостатную камеру при 4° с постоянным притоком свежего воздуха в кол-ве 5 *л* в 1 мин. Средняя относительная влажность воздуха для трех партий составляла соответственно: 87, 93, 100% (насыщение). После 5—5,5 месячного хранения сохранность яблок урожая 1954 г. была ниже, чем в предыдущем году, что было связано с метеорологич. условиями лета 1954 г. Установлено, что 90%-ная влажность воздуха является оптимальной, а атмосфера, насыщенная влагой, гибельна для плодов. Исследовалась сохраняемость яблок при + 4° в полиэтиленовых пакетах с толщиной пленки 0,05 и 0,12 *мм*. В противоположность данным 1953 г., положительным для полиэтиленовых пакетов с пленкой толщиной 0,05 *мм*, при опытах с урожаем 1954 г. в обоих случаях получили отрицательные результаты. В. Павлова

13872. **Влияние способов упаковки на сохраняемость цитрусовых плодов.** Позинетти (Nuovo contributo allo studio delle «dermatosi» degli agrumi in rapporto all'ambiente di conservazione. Pasinetti L.), Ann. fitopatol., 1954, **2**, № 5—6, 159—183 (итал.; рез. англ.)

Проведены опыты по хранению цитрусовых плодов в картонных ящиках, обработанных внутри фунгицидами; в картонных ящиках с отверстиями для вентиляции; в обыкновенных деревянных ящиках. Показано, что обработка тары фунгицидом не предохраняет плоды от порчи. Картонные ящики при достаточном кол-ве отверстий для вентиляции вполне могут заменить деревянную тару. Герметичная упаковка оказывает на плоды отрицательное влияние. Т. Сабурова

13873. **Применение рентгеновских лучей для отбора апельсинов, поврежденных морозом.** Маньяно-ди-Лио (Applicazione dei raggi X nella selezione degli colpiti da gelo o da altre cause determinanti asciugamento. Magnano di S. Lio Alfio), Tecn. agric., 1956, **8**, № 1—2, 61—63 (итал.)

Описан способ распознавания апельсинов, поврежденных морозом. Дается указание, как по внешнему виду определить, коснулось ли повреждение только кожуры или проникло до мякоти плода. Рекомендуется использовать для отделения замороженных плодов просвечивание и указана техника использования переносного аппарата. М. Денисова

13874. **Снятие кожицы с яблок методом инфракрасного облучения.** Асселбергс, Поури (The peeling of applex with infra-red radiation. Asselbergs E. A., Powrie W. D.), Food Technol., 1956, **10**, № 7, 297—298 (англ.)

Описан опыт удаления кожицы термич. способом путем нагревания яблок инфракрасным облучением в спец. туннеле с электронагревом. Яблоки проходили через туннель на транспортере, насаженные на шипы в висячем состоянии. Т-ра туннеля 660—830°, продолжительность нагревания 9—30 сек. Отходы при очистке яблок составляли в среднем 2,5% вместо обычных 15—18%. Т. Сабурова

13875. **Сушка инжира.** Ребур (Le séchage des figues. Rebour H.), Rev. agric. Afrique Nord, 1956, **54**, № 1930, 778—779 (франц.)

Практические советы по уборке инжира, его сортировке, мойке, сульфитации и другим подготовительным процессам, а также сушке, которую рекомендуется проводить не более трех дней на солнце, а затем в тени, что обеспечивает высокое качество сушеного инжира. В. Павлова

13876. **Влияние условий хранения на содержание аскорбиновой кислоты в варенье из черной смородины.** Нурднес (Askorbinsyrens holdbarhet i solbaersyltetφy ved forskjellige lagringsforhold. Nordnes Thora), Tidsskr. hermetikind., 1956, **42**, № 9, 355—358 (норв.)

Изучено содержание аскорбиновой к-ты в варенье, хранившемся при 2—4° и 12—20° в герметичной стеклянной таре и в пленке. из пластиката Герметичная тара и пониженная т-ра задерживали разрушение аскорбиновой к-ты. Г. Н.

13877. **Влияние различных сахаров на качество замороженной земляники, предназначенной для варки варенья.** Ареф, Сидуэлл, Литуиллер (The effects of various sweetening agents on frozen strawberries for preserve manufacture. Aref M., Sidwell A. P., Litwiller E. M.), Food Technol., 1956, **10**, № 7, 293—297 (англ.)

Описаны опыты по изучению влияния различных сахаров, добавляемых при замораживании земляники, на качество получаемого из нее варенья. Ягоды смешивали с чистой сахарозой, чистой кристаллич. глюкозой, гранулированным сахаром, полученным из кукурузной патоки, и смесью указанных сахаров. Отношение ягод к сахарам составляло 4 : 1; 6 : 1; 9 : 1. Ягоды смешивали с сахаром вручную или засыпали сахаром сверху. Ягоды замораживали и хранили при — 18°. Через 3 и 6 месяцев хранения производили опытные варки варенья, добавляя по рецептуре сахарозу и пектин. Показано, что внешний вид дефростированных ягод и их вес зависит в основном от кол-ва добавленного сахара и от способа смешения ягод с сахаром, а не от вида сахара. При прочих равных условиях, при добавлении сахарозы вес получается больше, а внешний вид ягод и вкус варенья лучше, чем при добавлении других сахаров. Т. Сабурова

13878. **Замораживание плодов и овощей.** Чобану, Кришан (Congelarea fructelor şi legumelor. Ciobanu Aurel, Crisan Lidia), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 5, 1—5 (рум.)

13879. **О производстве цитрусовых соков в Марокко.** Патрон (Quelques reflexions sur les procédés de préparations des jus d'agrumes en usage au Maroc. Patron A.), Fruits et prim. Afrique Nord, 1956, **26**, № 277, 132—134 (франц.)

Извлечение сока производится вручную без калибровки апельсинов, причем опасность попадания в сок эфирного масла сводится к минимуму. В связи с присутствием кислорода (в кол-ве 30—50 $см^3$ на 1 *л*) сок подвергается деаэрации. Пастеризация проводится нагреванием сока в теплообменниках до 92—95° в течение 20—30 секунд и быстрым охлаждением до 70—85°. Для расфасовки соков преимущественно используют тару из белой жести, обработанной холодным способом, несмотря на вредное влияние, которое оказывают на жесть соки с высоким содержанием к-ты. Применение лакированных баков себя не оправдывает. В. Павлова

13880. **Некоторые вопросы технологии производства виноградного сока.** Кордонье (Quelques aspects

de la technologie du jus de raisin. C o r d o n n i e r R.), Progr. agric. et vitic., 1956, **146**, № 31, 70—78 (франц.)

Рассматриваются различия в технологии произ-ва виноградного сока и виноградного сусла. Для виноградного сока выбираются другие сорта винограда, причем различаются сорта, дающие сок для непосредственного потребления («пино», «кариньян», «аликанте» и др.), и сорта, дающие сок, предназначаемый для купажа («мускат», «мускатель», «клинтон» и др.). Для произ-ва сока виноград снимается несколько недозрелым. Оптимальным считается содержание в соке сахара 17,5—20% и к-ты (в пересчете на серную) 0,39—0,45% (отношение сахара к к-те ~45). Во избежание сильного обсеменения винограда микроорганизмами и особенно дрожжами рекомендуется избегать повреждения ягод во время сбора винограда, транспортировки и т. п. и проводить мойку сырья, что не практикуют в виноделии. Отмечено, что для стабилизации сока в течение 6 месяцев достаточно 0,012% свободного SO_2 летом и 0,007% зимой.
В. Павлова

13881. Разрушение пероксидазы при нагревании овощей. Э с с е л е н, А н д е р с о н (Thermal destruction of peroxidase in vegetables at high temperatures. E s s e l e n W. B., A n d e r s o n E. E.), Food Res., 1956, **21**, № 3, 322—325 (англ.)

Изучена устойчивость по отношению к нагреванию при 100, 121 и 143° пероксидазы (П) некоторых свежих овощей. Отсутствие активности П проверяли непосредственно после нагревания овощного сока и после его последующей выдержки при 1,7° в течение 2—7 дней. Показано, что для одних и тех же овощей нагревание, потребное для защиты от последующего восстановления активности П, должно быть в несколько раз продолжительнее, чем для получения отрицательной пробы на П непосредственно после нагревания. Наиболее термоустойчивой оказалась П фасоли, брокколи и турнепса, наименее термоустойчивой у — свеклы, моркови, пастернака. У разных образцов одних и тех же овощей отмечается значительная разница в термоустойчивости П.
Т. Сабурова

13882. Сушка бататов: влияние продолжительности и температуры хранения на органолептические показатели сушеных бататов. Л а м б о у (Sweet potato dehydration: time and temperature of storage related to organoleptic evaluations. L a m b o u M. G.), Food Technol., 1956, **10**, № 6, 258—264 (англ.)

С целью выявления наиболее подходящих для сушки сортов бататов и разработки оптимальных условий хранения сырья проведена широкая органолептич. оценка сушеных бататов. Показано, что качество сушеных бататов зависит от т-ры хранения клубней (допустимая т-ра хранения 15—24°) и в меньшей степени от продолжительности их хранения (максим. допустимый срок хранения 5 месяцев). Т-ра и длительность хранения сушеного продукта мало отражаются на его качестве.
Т. Сабурова

13883. Метод прямого подсчета обсемененности смывов с овощной фасоли. М а н д т (The direct microscopic enumeration of bacteria in the washings of green beans. M u n d t J. O r v i n), Food Res., 1956, 21, № 1, 21—26 (англ.)

Проверена методика прямого подсчета под микроскопом кол-ва микроорганизмов в окрашенных мазках смывов с овощной фасоли применительно к санитарно-бактериологич. контролю холодильного произ-ва. Показано, что наиболее подходящим красителем для овощной фасоли является кристаллвиолет; продолжительность окрашивания мазка 5 мин. Ввиду присутствия на фасоли эпифитной микрофлоры, указанный метод определения общей обсемененности не является показательным для суждения о санитарном состоянии предприятия.
Т. Сабурова

13884. Брожение при квашении капусты. П е д е р с о н (Sauerkraut fermentation. P e d e r s o n C a r l S.), Food Packer, 1956, **37**, № 6, 26, 28, 31 (англ.)

В производственных условиях изучено влияние т-ры на брожение квашеной капусты (К). Из опытов выдерживания К в дошниках в неотапливаемом помещении и в отапливаемом (21°), установлено, что т-ра ускоряет сквашивание. К, заложенная в дошники в теплые дни сентября, сквашивалась скорее, чем загруженная в холодные дни октября. Загруженная в теплую погоду и выдерживаемая в неотапливаемом помещении К сквашивалась в те же сроки, что и находившаяся в отапливаемых помещениях. Рекомендовано выдерживать кочаны К перед загрузкой на сквашивание в условиях комнатной температуры.
В. Гурни

13885. О качестве квашеной капусты. П е д е р с о н, О л б е р и, Р о б и н с о н (Sauerkraut quality. P e d e r s o n C a r l S., A l b u r y M a r g a r e t N., R o b i n s o n W i l l a r d B.), Food Packer, 1956, **37**, № 7, 28, 39 (англ.)

Обсуждение вопроса об установлении требований к качеству квашеной капусты, выпускаемой в стеклянных консервных банках с жестяной крышкой. На основании органолептич. исследования и физ.- хим. анализов (определяли кислотность, NaCl, аскорбиновую к-ту, цветность) установлено, что основными показателями качества капусты являются: отношение между кол-вом NaCl и кислотностью (К), содержание аскорбиновой к-ты и цветность. Особенно большое значение авторы придают коэфф. К. Найдено, что капуста, получившая оценку выше 87 баллов, имела К = 1,10—1,46; у образцов среднего качества (82—87 баллов) К было $>$1,50 и $<$1,10; у образцов плохого качества ($<$82 баллов) К = 2,11—2,37. Приведены сравнительные данные качества капусты, выпущенной в США за 1932, 1940 и с 1953—55 гг.
В. Гурни

13886. Изучение консервированного хрена. (II). Влияние некоторых веществ на процесс хранения консервированного хрена. К о д з и м а (わさび漬に關する研究. 第2報. 各種薬劑添加による影響. 小島操), 醱酵工學雑誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1954, **32**, № 10, 389—391, 37—38 (япон.; рез. англ.)

Для сохранения аромата и вкуса консервированного хрена (КХ) в течение длительного времени к КХ прибавляли: Na-соль дегидрацетовой к-ты, молочную к-ту, уксусную к-ту, витамин К (I), сульфаминовую к-ту, β-нафтол, витамин С, фраскин. Из числа этих в-в I и молочная к-та предохраняли КХ от испарения из него аллил-горчичного масла (II) во время хранения КХ в открытом или закрытом виде. Автор прибавлял к синтетич. II салициловую к-ту, I, бутил-*п*-оксибензоат, Na-соль дегидрацетовой к-ты. Из них I предохранял в известной степени испарение масла при открытом хранении, а при хранении в закрытом виде масло почти не изменялось. Часть I см. РЖХим, 1956, 49246.
Л. Михельсон

13887. Технические достижения в молочной промышленности. Д ж о н с о н (Contributions of industrial research in dairy manufacturing. J o h n s o n A r n o l d H.), J. Dairy Sci., 1956, **39**, № 6, 804-811 (англ.)

Обзор развития технологич. методов в молочной пром-сти (произ-во молока, масла, сгущенного и сухого молока, сыра, мороженого, использование отходов).
А. Емельянов

13888. Новейшие достижения в производстве питьевого молока. Б е д н а р ч и к (Najnowsze osiągnięcia w zakresie produkcji mleka spożywczego. B e d n a r c z y k W ł a d y s ł a w), Przegl. mleczarski, 1955, **3**, № 9, 17—18 (польск.)

Описаны новейшие методы транспортировки, приемки и пастеризации молока.
З. Ф.

13889. **Об унификации терминологии в молочной промышленности. Градомский** (O ujednolicenie słownictwa w mleczarstwie. Gradomski Wacław), Przegl. mleczarski, 1955, 3, № 9, 2—3; Дискуссия, № 12, 20—21 (польск.)

13890. **Швейцарский федеральный институт молочной промышленности. Кестли** (Recent advances in dairy science and technology by the Swiss Federal Institute for dairy research, Liebefeld / Bern. Kästli P.), Dairy Inds, 1955, 20, № 9, 735—740 (англ.)

Обзор методов исследования молока. Библ. 24 назв. Е. Ж.

13891. **Исследования в области переработки молока, проведенные Департаментом земледелия США. [1895—1956 гг.]. Ходжсон** (Dairy production research in the United States Department of Agriculture. Hodgson R. E.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 6, 674—682 (англ.)

13892. **Ультразвуковые волны и перспективы их применения в молочной промышленности. Галеслот** (Ultra-geluidsgolven en de mogelijke toepassing ervan in de zuivelindustrie. Galesloot Th. E.), Nederl. melk-en zuiveltijdschrift, 1955, 9, № 1, 88—106 (голл.; рез. англ.)

Обзор литературы по влиянию ультразвуковых волн (УВ) на бактерии, бактериофаги, вирусы, дрожжи и ферменты с описанием аппаратуры. Рассматриваются работы, касающиеся бактерицидного действия УВ в цельном и гомогенизированном молоке и сыре, а также их влияния на витамины C, B_2 и B_1. Библ. 70 назв. А. Годель

13893. **Радиоизотопы в исследовании молока. Лагони, Мертен** (Radioisotope in der Milchforschung. Lagoni H., Merten D.), Molk.-und Käser.-Ztg 1956, 7, № 19, 593—594 (нем.)

Описано применение радиологич. методов, в частности меченых электролитов и авторадиографии, в исследованиях молока и молочных продуктов. С помощью радиологич. методов установлена тесная взаимосвязь между структурой масла и его стойкостью, объяснена сущность р-ций порчи в молоке и молочных продуктах, вызванных действием металлов при хранении, изучено действие моющих средств и др. Е. Жданова

13894. **О качестве молока. [Франция]. Гиларди** (La question du lait. Ghilardi F.), Rev. prat. froid, 1955, 11, № 23, 69—72 (франц.)

13895. **Питательная ценность молока. Русов** (The miracle of milk. An important message for people of all ages. Rusoff L. L.), J. Dairy Sci., 1955, 38, № 9, 1057—1068 (англ).

Рассматривается роль молока в питании человека, в частности в детском и диетич. питании. Приведены хим. состав молока различных животных, калорийность, питательная ценность и витаминность молока и молочных продуктов и существующий в настоящее время в США ассортимент. Библ. 69 назв. В. Новикова

13896. **Некоторые наблюдения о соотношении между содержанием жира и обезжиренного сухого вещества молока. Вильсон** (Some observations on the relationship between fat and solids-not-fat contents of milk. Wilson W. K.), Austral. J. Dairy Technol., 1954, 9, № 4, 148—150 (англ.)

В 1952—1954 гг. ежемесячно исследовалось молоко 9 гернзейских, 25 айрширских, 37 фризских, 113 джерсейских коров и 163 коров смешанных пород. Исследовано 9716 образцов. Определение жира производилось методом Бебкока; сухого обезжиренного в-ва — при помощи лактометра. Для выявления фальсификации определяли точку замерзания каждой пробы молока. Для некоторых пород содержание жира не вполне коррелирует с содержанием сухого обезжиренного в-ва. Л. Карунина

13897. **Проблема содержания сухого обезжиренного остатка в молоке. Прован** (The solids-not-fat problem. Provan L. A.), Austral. J. Dairy Technol., 1955, 10, № 3, 127—139 (англ.)

Приведены результаты обработки массовых анализов молока на содержание жира и сухого обезжиренного в-ва (СОВ), проведенных в Англии в 1947—1952 гг. в связи с тем, что миним. жирность по стандарту предполагается установить 3%, а СОВ 8,5%. Результаты показывают, что в отношении молока жирномолочного скота этот вопрос затруднений не встречает, но для скота со средней годовой жирностью молока <3,3% значительное число образцов содержало СОВ <8,5%. Г. Титов

13898. **Опыт и результаты определений содержания белка в молоке 1500 коров в Шлезвиг-Гольштинии в течение года. Маркман, Хингст** (Erfahrungen und Ergebnisse einer einjährigen Untersuchung des Eiweißgehaltes der Milch von 1500 ganzjährig kontrollierten Kühen in Schleswig-Holstein. Marckmann E., Hingst G.), Milchwissenschaft, 1956, 11, № 5, 169—176 (нем.)

13899. **Небелковые азотистые соединения молока. Часть III. Влияние различной термической обработки. Венкатаппая, Басу** (Non-protein nitrogenous constituents of milk. Part III. Effect of different heat treatments. Venkatappaiah D., Basu K. P.), Indian J. Dairy Sci., 1955, 8, № 1, 1—8 (англ.)

Коровье и буйволиное молоко подвергали следующей термич. обработке: пастеризации при 62,5° в течение 30 мин., пастеризации при 75°—15 сек., нагреванию до т-ры кипения и кипячению 30 мин. Ни один из видов обработки не вызывал изменений общего азота. Пастеризация оказывала влияние на небелковый азот. При кипячении небелковый азот и азот аминокислот не изменялись, содержание азота мочевины и мочевой к-ты понижалось при увеличении содержания аммиачного азота, причем эти изменения незначительны при доведении молока до кипения и увеличивались при кипячении 30 мин., составляя соответственно снижение с 9,96 до 8,47, с 0,314 до 0,265 и повышение с 0,20 до 0,417 *мг* на 100 *мл*. Общее содержание азота креатина оставалось без изменений, но при кипячении 30 мин. незначительное кол-во креатина превращалось в креатинин. Уменьшение мочевины, наряду с увеличением аммиака, позволяет предполагать возможность распада части мочевины с образованием аммиака и циановой к-ты. Часть II см. Indian J. Dairy Sci., 1952, 5, 95. В. Новикова

13900. **Центральные пункты для охлаждения молока. Анке** (Les centres de groupage pour le refroidissement du lait à la production. Anquez Michel), Génie rural, 1955, juillet-août, numéro spécial, 281—284 (франц.)

Стационарные пункты, рассчитанные на 400—500 *л* молока в сутки, строят в центре расположения производителей молока. Поступающее молоко охлаждается путем погружения фляг в бак с водой при 1—5°, орошения их или же циркуляции молока по трубам, погруженным в воду. Вода подается из холодных водоемов или охлаждается льдом. Подвижные пункты монтируются на одноосном автоприцепе с оросительной системой охлаждения. А. Орлов

13901. **Об охлаждении молока в условиях молочных ферм. Сипиля** (Maidon jäähdytyksesta maatiloilla. Sipilä Martti), Karjatalous, 1956, 32, №5, 125—128 (фин.)

Описаны различные типы молокоохладителей: ротационный, ванный, трубчатый, холодильный танк, холодильные шкафы и т. д. На американских фермах

отдельного холодильного помещения нет. Молоко охлаждают в холодильных шкафах или танках. Часто молоко поступает непосредственно из доильной машины в холодильный танк. Из холодильного танка молоко перекачивают в автоцистерну для перевозки.

М. Тойкка

13902. Возможность усовершенствования гомогенизации. Данкли, Брокмейер (Can homogenization de improved? Dunkley W. L., Brockmeyer R. L.), Amer. Milk Rev., 1955, **17**, № 4, 50—52, 54 (англ.)

Оценка эффективности гомогенизации лишь по дисперсности жировых шариков считается недостаточной. При модернизации гомогенизаторов предлагается учитывать изменения физ.- хим. свойств молока, в частности вязкости, стойкости к нагреванию и др. Г. Титов

13903. Предложения, обеспечивающие эффективную пастеризацию молока. Лампе (Vorschläge zur Sicherung der Milchpasteurisierung. Lampe Bernhard), Arch. Lebensmittelhyg, 1955, **6**, № 7-8, 78—83 (нем.)

13904. Уперизация. Ланьесс (L'upérisation. Laniesse P.), Lait, 1955, **35**, № 343—344, 151—158 (франц.)

Уперизация (ультрапастеризация) — метод непрерывной стерилизации молока в течение 0,75 сек. при 150° непосредственно паром под давл. 10—13 *кг/см*². Молоко и пар в уперизаторе находятся в вихревом движении. При этом возникают ультразвуковые волны, бактерицидно действующие на микрофлору молока. Для предупреждения разрушения витамина С и появления прогорклого привкуса молоко перед уперизацией фильтруют, нагревают в трубчатом теплообменнике до 50° и под вакуумом на 80—90% освобождают от воздуха и от кислорода. Вновь подогревают до 80—85° во втором отделении теплообменника и направляют в уперизатор. После уперизации молоко поступает в сосуд при атм. давлении, где оно, расширяясь, освобождается от сконденсировавшегося в нем пара. За счет этого испарения понижается т-ра молока и его кислотность. Специальное приспособление гомогенизирует молоко, затем молоко поступает в охладитель, а из него в бак для хранения. Вся система абсолютно герметична и стерильна. Установка на 5000 *л/час* расходует в час 900 *кг* пара, 5000 *л* воды с т-рой 20° и 13 *квт-ч* электроэнергии. Возвращаемое тепло нагревает 7000 *л* воды с 20 до 65° за 1 час. Уперизованное молоко в герметичной упаковке сохраняется длительное время и может транспортироваться без охлаждения на длительные расстояния. Масло из уперизованных сливок обладает высоким качеством и устойчиво при хранении.

А. Орлов

13905. Уперизация молока. — A uperização do leite.—), Rev. mens. inds brasileiras, 1955, **23**, № 264, 60—62 (порт.)

Описана технология мгновенной пастеризации молока. Приведена схема процесса. Г. Н.

13906. Приспособление для отбора и быстрого охлаждения проб молока из пастеризационной установки. Кауфман, Тобайас, Уэйнесс (A device for collecting and rapidly cooling samples from hinghtemperature short-time heating units. Kaufmann O. W., Tobias J., Wainess Harold), J. Dairy Sci., 1955, **38**, № 6,645—650 (англ.)

Описаны способ и приспособление для отбора проб молока в процессе работы пластинчатой пастеризационной установки и быстрого охлаждения образцов в целях повышения точности бактериологич. анализа. Дан метод оценки скорости и эффективности охлаждения проб. В. Страхов

13907. Вопросы контроля качества молока. Стургордс (Problemet «kontrollmjölk». Storgårds Torsten), Svenska mejeritidn., 1955, **47**, № 51, 749—752, 755—757 (швед.)

Рассматривается организация хим. и бактериологич. контроля, обеспечивающего снабжение потребителя доброкачественным молоком. Приведены результаты анализов различно обработанного молока. Г. Н.

13908. Методы контроля в молочной лаборатории. Джексон (Control methods in the dairy laboratory. Jackson E.), Lab. practice, 1955, **4**, № 10, 405—410 (англ.)

Описание системы и методов контроля сырья, технологич. процессов и готовой продукции в лаборатории молочного завода в Бирмингеме. Г. Т.

13909. Опыты с таблетками «перфикс» при испытании молока на свежесть. Пфиценмайер (Erfahrungen mit der Perfixtablette bei der Frischeprüfung der Milch. Pfizenmaier Karl), Dtsch. Milchwirtsch., 1955, **2**, № 10, 235—236 (нем.)

Опубликован способ определения свежести молока при помощи таблеток «перфикс». Проба дает возможность выявить молоко с повышенной или пониженной кислотностью при приемке молока. 1 таблетку растворяют в 1 *л* воды. При смешивании этого р-ра с молоком (1 : 1) молоко с кислотностью 15—18° Тернера давало нормально серую окраску, с кислотностью 22,5° Тернера серовато-желтую, нейтрализованное или ненормальное молоко — синеватый оттенок. В. Фавстова

13910. Сравнение результатов определения редуктазы в молоке с метиленовым голубым и с резазурином. Блейер, Брандиер (Vergleich der Methylenblaureduktase mit der Resazurinreduktase. Bleier, Brandner), Österr. Milchwirtsch., 1955, **10**, № 9, 116—119 (нем.)

Приведены результаты сравнительных определений качества молока в 732 пробах по редуктазной пробе с метиленовым голубым (I) и с резазурином (II). В молоке, низкого качества, с коротким временем обесцвечивания I, изменение оттенка II установить легче. Установлено соотношение между временем обесцвечивания I и II пробой. Молоко, восстанавливающее I через 15 мин., обесцвечивало II также через 15 мин. Молоко, восстанавливающее I более чем через 5,5 час., не изменяло окраски II за 50 мин. Н. Брио

13911. Применение 2,3,5-трифенилтетразолхлорида для обнаружения антибиотиков в молоке. Нил, Колберт (The use of 2,3,5-triphenyltetrasolium chloride as a test for antibiotic substances in milk. Neal C. E., Calbert H. E.), J. Dairy Sci, 1955, **38**, № 6,629—633 (англ.)

Разработан простой метод определения антибиотиков. Превращение 2,3,5-трифенилтетразолхлорида в формазан в результате жизнедеятельности бактериальных клеток, развивающихся в молоке, сопровождается изменением его окраски — молоко приобретает красноватый оттенок. В опытах с *S. thermophilus* присутствие в молоке антибиотиков при конц-ии в 1 *мл*: пенициллина 0,04 ед.; ауреомицина 0,2 γ; террамицина 0,25 γ и стрептомицина 4,0 γ тормозило цветную р-цию. Молоко следует пастеризовать перед внесением культур.

В. Новикова

13912. Посторонние примеси в молочных продуктах. Пикхейвер (Foreign matter in dairy products. Pickhaver G. S.), J. Dept Agric. S. Australia, 1955, **59**, № 5, 185—191, 198 (англ.)

Описана методика проверки молока и молочных продуктов на чистоту и идентификации загрязнений. Ватный кружок после фильтрования молока высушивают, сравнивают с эталоном и по стандарту определяют молоко как «чистое», «удовлетворительное» или «загрязненное.» Молочные продукты растворяют в цитрате натрия, жидкость пропускают через фильтр, который высушивают и сравнивают с эталоном. При просмотре

высушенных фильтров под микроскопом быстро приобретается навык идентификации и определения источников загрязнений. Г. Титов

13913. **Проверка молока методом «кольца» на приемных пунктах в Женеве. Новель** (Qu'en est-il résultats obtenus par la méthode de l'anneau (Abortus-Bang-Ringprode) dans les laits de mélange genevois? Novel Emile), Mitt. Gebiete Lebensmeteluntersuch und Hyg., 1955, **46**, № 2, 220—225 (франц., нем., англ.)

Метод агглютинации («кольцо») — простой и быстрый способ проверки молока (М) на бруцеллез: в пробирку диам. 6 *мм* помещают 1 *мл* М, взбалтывают, добавляют одну каплю препарата ABR, вновь взбалтывают, ставят в термостат при 37° на 30 мин. При положительной пробе образуется темно-синее кольцо сливок над бесцветным М. При отрицательной пробе все М однородно-фиолетового цвета. Чувствительность метода 1/500, т. е 1 *л* М от больной коровы на 500 *л* здорового М. Исследования сборного М обнаружили, что М от коров, подвергнутых вакцинации против бруцеллеза, также дает положительную р-цию при пробе на «кольцо». А. Орлов

13914. **Определение фальсификации свежего молока добавлением сухого. Валье** (La solubilisation de la caséine par l'ammoniaque: son utilisation dans la recherche des falsifications du lait frais par addition de lait en poudre. Vallier Georges), Lait, 1955, 35, № 347, 372—377 (франц.)

Рекомендуется модифицированный метод Мельера, основанный на растворимости казеина в аммиаке: смесь из 5 *мл* молока, 4 *мл* продажного аммиака, разбавленного на 50%, и 1 *мл* амилового спирта помещают на 90 мин. на водяную баню при 77,5°. Фальсификацию обнаруживают по интенсивности окраски и степени мутности образца при просвечивании. Дано описание аппарата, позволяющего с большой точностью определять кол-во добавленного сухого молока. В. Новикова

13915. **Определение пенициллина в молоке и молочных продуктах. Галеслот** (Het aantonen van penicilline in melken zuivelproducten. Galesloot Th. E.), Nederl. melk- en zuiveltijdschr., 1955, **9**, № 2—3, 158—164 (голл.; рез. англ.)

Описаны 3 метода определения пенициллина (I) в молоке и молочных продуктах: 1) В 2 пробирки наливают по 15 *мл* молока, выдерживают на водяной бане 10 мин. при 80°; в одну из пробирок вводят некоторое кол-во пенициллиназы, обе пробирки выдерживают 30 мин. при 37°, в каждую прибавляют по 0,1 *мл* культуры *S. thermophilus* (16—20 час., 37°) и 0,4 *мл* р-ра метиленового голубого (1 таблетка Блауенфельда и Тведе в 200 *мл* воды) и выдерживают при 45°, определяя время восстановления. Разница во времени указывает на присутствие I. 2) 30 *мл* кисломолочного продукта нейтрализуют 10%-ным р-ром NaOH до pH 6,8 и анализируют как молоко. Разработан особо чувствительный способ экстракции: 0,5 *л* продукта подкисляют до коагуляции, фильтруют, к 250 *мл* фильтрата прибавляют 15 *мл* колл. Fe, фильтруют, 250 *мл* фильтрата охлаждают ледяной водой, подкисляют H_2SO_4 до pH 2—3, экстрагируют 250 *мл* эфира, вытяжку промывают водой, подкисленной H_2SO_4, упаривают до 2 *мл*, смешивают с 30 *мл* снятого молока, добавляют NaOH до pH 6,8, отгоняют эфир и анализируют как молоко. 3) 100 *г* сыра эмульгируют в 900 *мл* 0,1 н. Na_2CO_3, подкисляют H_2SO_4 до pH 4—4,5, фильтруют, к фильтрату прибавляют 100 *мл* колл. Fe, фильтруют, охлаждают в ледяной воде, подкисляют H_2SO_4 до pH 2—3, экстрагируют 500 *мл* эфира, промывают водой, подкисленной H_2SO_4, и упаривают до 2 *мл*. Ю. Вендельштейн

13916. **Фотоэлектрический метод определения содержания жира в обезжиренном молоке. Писецкий** (Fotometrická metoda ke stanovení tuku vodstředěnem mléce. Pisecký Jan), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 7, 335—339 (чеш.; рез русс., англ. нем.)

Разработан метод определения жира с точностью до 0,002% в молоке, содержащем 0,002—0,05% жира. К 5 *мл* молока добавляют 5 *мл* 0,25 н. NaOH, перемешивают, помещают в фотоколориметр с двумя фотоэлементами (тип Ланге) и по шкале прибора определяют величину экстинкции. По величине экстинкции, пользуясь графиком или таблицей, вычисляют содержание жира. Метод пригоден для производственного контроля сепарирования молока, при отборе молока для произ-ва казеина и других целей. Е. Шнайдер

13917. **О необходимости санитарного контроля молока и молочных продуктов. Петерс** (Über die Notwendigkeit der hygieinischen Überwachung von Milch und Milcherzeugnissen. Peters Jürgen), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7**, № 3—4, 27—29 (нем.)

13918. **Психрофильные бактерии молока. Юнгрен** (Psykrofila bakterier i mjölk. Ljunggren Bertil), Svenska mejeritidn., 1956, 48, № 9, 117—120, 123—125 (швед.)

Обзор. Библ. 30 назв. Г. Н.

13919. **Новые данные по бактериологии стерилизованного молока. Риджуэй** (Some recent observations on the bacteriology of sterilizec milk. Ridgway J. D.), J. Appl. Bacteriol., 1955, **18**, № 2, 374—387 (англ.)

Обзор. Библ. 13 назв. См. также РЖХим, 1955, 47897. Е. Ж.

13920. **Действие гипохлорита на количественный и качественный состав микрофлоры молока. Мак-Кензи, Букер** (Observations on the effect of added hypochlorite on the numbers and kinds of bacteria in milk. McKenzie D. A., Booker Elizabeth M. K.), J. Appl. bacteriol., 1955, 18, № 3, 401—407 (англ.)

Изучено бактерицидное действие NaClO. При конц-ии активного хлора <500 *мг/л* кол-во микробов в молоке. не снижалось в течение 15 мин. При хранении такого молока в течение 24 час. при 20° снижалось кол-во микробов при понижении конц-ии активного хлора до 10 *мг/л*. Микрококки более чувствительны к бактерицидному действию хлора, чем стрептококки, которые преобладали в остаточной микрофлоре при исходной конц-ии активного хлора 250 и 500 *мг/л*. Конц-ия активного хлора в р-ре NaClO после стерилизации оборудования ничтожна. В. Богданов

13921. **Метод отмеривания вязких молочных продуктов при определении содержания жира бутирометрическим методом. Брюс, Берг** (Een methode voor het afmeten van pappen en vlaas ten behoeve van de butyrometrische vetbepaling. Brus J. B. F., Berg J. C. T. van den), Nederl. melk- en zuiveltijdschrift, 1955, **9**, № 1, 42—55 (голл.; рез. англ.)

Описан бутирометрич. метод определения жира в вязких молочных кашах и кремах. Необходимое кол-во продукта отмеривают шприцем емк. 10,77 *мл* (по выливаемой воде), наружный диаметр кончика которого несколько меньше диаметра горла бутирометра. Отмеренную однородную массу продукта полностью переносят в бутирометр с 10 *мл* H_2SO_4 и приливают 1,05 *мл* амилового спирта. Определение ведут с двойным центрифугированием. К показаниям бутирометра (V_a) вносит поправки: C_a на жирность применяемого молока, S на неполное растворение продукта H_2SO_4, H на плотность продукта, которую определяют по ф-ле: $(a\times 1,030)/b$, где a — 10,77, b — вес продукта, взятого для анализа; % жира $= (V_a + C_a + S)\cdot H$. Даны таблицы поправок для разных продуктов. Для производственных целей метод дает хорошие результаты. Н. Брио

13922. Сравнительные исследования стойкости пастеризованного питьевого и гарантированного молока с учетом аэробных и анаэробных споровых и протеолитических бактерий. Краус (Vergleichende Untersuchungen zur Haltbarkeit der pasteurisierten Trinkmilch und Vorzugsmilch unter besonderer Berücksichtigung des Nachweises aërober und anaërober Bazillen und Kaseolyten. Kraus H.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, 7, № 1—2, 13—21 (нем.)

Рассмотрены изменения качества сырого и пастеризованного молока в процессе хранения. Первое сквашивается под воздействием образующейся молочной к-ты, во втором протекают процессы, связанные с разложением белка. В результате этого пастеризованное молоко становится вредным для здоровья человека. При определении наличия протеолитич. бактерий рекомендуется выдерживать пробу молока при 30°. Библ. 82 назв. В. Богданов

13923. Новая тара для молока. Лаблании (Un nouvel emballage du lait. Lablanchy André), Rev. prat. froid, 1955, 11, № 24, 55—57 (франц.)

Описан автоматич. асептический разлив молока в бумажные тетраэдры, покрытые с внутренней стороны термопластичным в-вом, а с наружной — парафином. Емкость тетраэдра 0,5 *л*, вес 9 *г*. Заполненные тетраэдры плотно укладывают в шестигранные проволочные корзины. На 1 $м^2$ площади помещается 850 *л* молока вместо 216 *л* в бутылках. В Швеции в 1955 г. выпускались машины для изготовления тетраэдров емк. 0,5, 0,33, 0,1 *л*. В 1956 г. будут изготовляться тетраэдры емк. 1 *л*. А. Орлов

13924. Тара из стекла янтарного цвета и покрытого воском картона для защиты молока от солнечного света. Понт (The effectiveness of amber glass and waxed paper in protecting milk from sunlight. Pont E. G.), Austral. J. Dairy Technol., 1956, 11, № 2, 69—70 (англ.)

Цельное пастеризованное молоко при 5° разливали в бутылки из стекла (С) янтарного цвета, из покрытого воском картона и из обыкновенного С и выдерживали на солнечном свету в течение 24 час. Периодически определяли вкус, цвет, степень зараженности микроорганизмами и другие качества молока. Установлено, что янтарное С лучше защищает молоко, чем картонная тара, а последняя — лучше, чем обыкновенное С. Лучшими теплоизоляционными свойствами обладает покрытый воском картон, на втором месте стоит обыкновенное С, на последнем — С янтарного цвета. В. Гурни

13925. Устранение привкуса и запаха корма из молочных продуктов. Бергман, Трулле, Юст (Försök med utluftning av grädde. Bergman T., Trolle R. af, Joost Kr.), Mejeritekn., 1956, 17, № 1, 5—9 (швед.)

Описаны способы и аппаратура для обработки молочных продуктов. Библ. 13 назв. Г. Н.

13926. Новый завод в Саут Мордене (США) для выпуска пастеризованного молока в бутылках (The express dairy, South Morden.—), Dairy Inds, 1955, 20, № 5, 405—408; (New milk bottling plant), Mod. Refrig., 1955, 58|, № 688, 150—153 (англ.)

13927. Очистка и санитарная обработка оборудования молочного производства. Кол (Cleaning and sanitizing dairy equipment. Cole W. C.), Milk Plant Monthly, 1955, 44, № 8, 16—19, 32 (англ.)

13928. Новый метод выделения чистых культур и количественного учета бетакокков (*Leusonostoc*) и содержание последних в шведских заквасках. Ервик (Eine neue Methode zur Isolierung und quantitativen Bestimmung der Betakokken (Leuconostoc) und die Keimzahl der Betakokken in schwedischen Säureweckern. Järvik Mart), Milchwissenschaft, 1956, 11, № 3, 94—98 (нем.)

В целях облегчения выделения чистых культур ароматообразующих бактерий рекомендуется производить предварительное обогащение обезжиренного молока дрожжевым автолизатом и ацетатным буфером (104,9 *г* CH_3COONa + 14,1 *г* CH_3COOH + 1 *л* воды, pH 5,2) или α-бромпропионовой к-той. В этой среде хорошо развиваются бетакокки и подавляется рост молочнокислых стрептококков; наличие бетакокков распознается по образованию газа. Данный метод пригоден для учета бетакокков. Содержание последних в шведских заквасках колеблется от 10^6 до 10^8 в 1 *мл*. В. Богданов

13929. Производство мороженого. Лукас (Ice cream manufacture. Lucas P. S.), J. Dairy Sci., 1956, 39, N 6, 833—837 (англ.)

Обзор развития произ-ва мороженого в США за 1906—56 гг. А. Е.

13930. Применение глюкозы в производстве мороженого. Часть I. Браун, Гибсон (The use of glucose in ice cream. Part I. Brown R. W., Gibson D. L.), Canad. Dairy und Ice Cream J., 1955, 34, № 9, 66, 68—70, 75 (англ.)

Изучено влияние глюкозы на качество мороженого. Введение в мороженое 10% глюкозы не изменяет титруемой кислотности, pH, стабильности белков и поверхностного натяжения смеси. Повышение содержания сухих в-в до 42% (10% глюкозы, 10% сахарозы, 12% сухого обезжиренного в-ва молока и 10% жира) увеличивает уд. вес и вязкость смеси, улучшает структуру и стабильность мороженого, снижая точку замерзания только на 0,583°. Н. Бойко

13931. Бактериология производства мороженого. Стургордс (Bakteriologisia näkökohtia jäätelönvalmistuksessa. Storgårds Torsten), Karjantuote, 1955, 38, № 21, 640—642 (фин.)

Густая консистенция смесей мороженого снижает эффективность пастеризации. Необходимо повышение т-ры или увеличение экспозиции. По американским данным, лучше увеличивать длительность пастеризации, чем повышать т-ру. При длительной пастеризации *B. coli* совершенно погибают, а термофильных бактерий остается не более нескольких десятков тысяч в 0,1 *мл*. Если мороженое не содержит *B. coli*, то наличие 30—100 тыс. других бактерий в 0,1 *мл* совершенно безопасно. Кол-во бактерий в мороженом уменьшается при длительном глубоком охлаждении. В Норвегии и Дании допускается не более 50 тыс. бактерий в 0,1 *мл* мороженного и не допускается присутствие *B. coli* М. Тойкка

13932. Техническое развитие и практическое осуществление методов сушки молока. Эккардт (Technische Entwicklung und Handhabung der Milchtrocknung Eckardt Gottfried), Dtsch. Molkerei-Ztg., 1956, 77, № 11, 349—352 (нем.)

Доклад о развитии техники сушки молока. Указывается, что производительность вальцовой сушки может быть увеличена примерно на 50% повышением т-ры поступающего на сушку молока и увеличения до известных пределов числа оборотов вальцев сушилки. Плотность сухого молока зависит от метода сушки, размеров форсунки, давления при распылении молока, степени сгущения и составляет для вальцовой сушки 0,3—0,5 *г/мл*, распылительной 0,5-0,6 *г/мл*. В процессе хранения сухого молока отмечается возможность появления рыбного привкуса, который образуется в результате гидролиза лецитина при повышенной влажности и усиливается в присутствии солей меди и железа. Рекомендуется избегать упаковки готового продукта в горячем состоянии, так как жидкое состояние жира ведет к его выделению и окисле-

нию. Повышенная кислотность молока усиливает его салистый привкус. При нагревании >88° в молоке образуются антиокислители. В. Фавстова

13933. **Молочные концентраты и перспективы развития их производства.** Тушселль (Maitosäilykkeistä ja niiden tulevaisuudesta. Torssell Harald), Karjantnote, 1955, 38, № 16, 505—508 (фин.)

13934. **Производство сухого молока.** Коулер (Dry milk manufacture. Coulter S. T.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 6, 843—846 (англ.)

Обзор развития произ-ва сухого молока в США за 1906—56 гг. А. Е.

13935. **Вопросы снабжения молоком.** Хальден (Die weltgeltung der Milch. Halden W.), Österr. Milchwirtsch., 1955, 10, № 21, 315—316 (нем.)

Ставится вопрос о необходимости получения сухого молока для стран с малым кол-вом собственной продукции. В 1956 г. намечается расширение произ-ва консервов. В. Ф.

13936. **Производство сухого молока распылительной сушкой.** Хартль (Preparation of milk powder by spray-drying. Hartl Hans), Chem. Age, Jndia, 1955, 6, № 1, 71—72 (англ.)

Описание з-да сухого молока в Австрии, работающего по новой, экономичной схеме. Молоко предварительно сгущают до содержания сухих в-в 40—50%, затем распыляют при помощи полого диска, вращающегося со скоростью 7—10 тыс. об/мин. Возрастающая скорость распыляемого молока обеспечивает гомогенизацию его перед сушкой. Отделение порошка от воздуха выполняется циклоном, что облегчает сушку. Техно-экономич. показатели з-да: испарение воды в сушильной камере 295 *кг/час*, т-ра нагретого воздуха 182°, т-ра отходящего воздуха 80°, общий расход пара на испарение 1 *кг* воды 1 *кг*. Расход механич. энергии на испарение 100 *кг* воды 5,5 *квт-ч*. Расход механич. энергии на распыление 100 *кг* жидкости 1—1,5 *квт-ч*. З-д занимает 38 $м^2$, обслуживающий персонал 2 человека. Продолжительность подготовки к сушке 25 мин., сушка с момента пуска до очистки оборудования после остановки 2 часа. Сушильная камера изготовлена из чистого алюминия, диск — из кислотоупорной стали высшей марки; нагреваемые поверхности изолированы стеклянной ватой. Растворимость выпускаемого сухого молока 99—99,5%, влажность 2—2,5%, диам. частиц 0,03—0,04 *мм*. А. Орлов

13937. **Прогресс в контроле качества сгущенного молока без сахара.** Флейк (Progress on quality control in the evaporated milk industry. Flake J. C.), J. Milk and Food Technol., 1955, 18, № 10, 246—249 (англ.)

Обсуждается организация контроля. Л. К.

13938. **Производство, состав и стойкость сухого солодового молока из солода *Ragi* (*E eusine Coracana*) и молока.** Чандрасекхара, Сваминатхан, Бхатия, Субраманьян (Production, composition and shelf-life of malted milk powder from ragi malt and milk. Chendrasekhara M. R., Swaminathan M., Bhatia D. S., Subrahmanyan V.), Proc. Soc. Biol. Chemists (India), 1954, 12, 41 (англ.)

Описан продукт из солода *Ragi* (зерновая культура) и коровьего молока. Продукт с влажностью 3—4% в герметичной таре достаточно стоек при хранении при 25—30°, а при 37—43° темнеет и приобретает посторонний запах, что может быть предотвращено введением бутилоксианизола или лецитина. Г. Новоселова

13939. **К вопросу об определении влажности молочных порошков.** Куметат (Note on moisture determination in milk powders. Kumetat K.), Austral. J. Dairy Technol., 1955, 10, № 3, 114—115 (англ.)

В Англии и Австралии рекомендуется высушивание при 102—103°, в Италии и США — вакуум-сушка. Американский Ин-т сухого молока рекомендует также способ дистилляции с толуолом и метод титрования по Карлу Фишеру, не требующий длительного высушивания. Однако методом Фишера может определяться не только адсорбированная влага, но также влага кристаллизационная, связанная гидратом α-лактозы, содержащим 5% кристаллизационной воды. Если бы вся лактоза в обезжиренном сухом молоке содержалась в виде гидрата α-лактозы, то по методу Фишера результаты на 2,5% превышали бы полученные методом высушивания. На практике эта разница значительно ниже (0,3—0,6%), т. к. большая часть лактозы находится в аморфном состоянии. Л. Карунина

13940. **Быстрая дефростация — условие получения хорошего качества сливок.** Брайант (Rapid melting key to good gream from frozen fat. Bryant F. L.), Amer. Milk Rev., 1954, 16, № 10, 120, 121, 155 (англ.)

Некоторые пороки вкуса и консистенции молочных продуктов, изготовленных с замороженными сливками или маслом, наблюдаемые при медленной дефростации (Д) сливок или плавлении масла, объясняются окислением молочного жира, его частичной дестабилизацией и повышением кислотности сырья. Большая поверхность мельчайших пузырьков воздуха, содержащегося в продукте, способствует окислению жира. Быстрая, но осторожная Д сливок или ускоренное плавление масла не создают условий для физ.-хим. изменений жира и повышают качество молочных продуктов. В этом случае на поверхности не наблюдается капелек жира при добавлении сливок в кофе, не прогрессируют в готовом масле скрытые пороки сливок, не отмечается олеистый привкус и наличие комочков масла в сметане, поэтому не требуется вторичной гомогенизации, реже встречается горечь в стерилизованном масле, не ощущается привкус окисленного жира в мороженом. Для получения молочных продуктов высокого качества, кроме быстрой Д сливок или плавления масла, следует исходные сливки приготовлять в надлежащих санитарных условиях, быстро замораживать и сохранять до использования при т-ре ⩽ 20°. Г. Титов

13941. **Новый завод сухого молока в Марслеве—.** (F. A. O. K.'s nye malkepulverfabrik i Marslev. Den smukkeste i Danmark.—), Nord. mejeri-tidsskr., 1955, 21, № 11, 165—170 (дат.)

13942. **Определение жира в сливках по Гербер-Кёлеру с применением навески.** Шульц, Клей (Rahmfettbestimmung nach Gerber-Köhler mit Rahmeinwaage. Schulz Max Erich, Kley Walter), Milchwissenschaft, 1955, 10, № 10, 328—334 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Модифицирован метод Кёлера. В бутирометр помещают 10 *мл* H_2SO_4, уд. в. 1,817, осторожно приливают 5 *мл* воды, по возможности не смешивая с к-той, затем, с помощью шприца, ~5 *г* сливок, точный вес которых устанавливают по разности веса шприца со сливками и после выливания их в бутирометр, и 1 *мл* амилового спирта. От момента приливания воды до встряхивания должно проходить не более 15 мин., растворение должно заканчиваться в течение 30—60 сек., центрифугируют 5 мин. в центрифуге с обогревом, отсчет — после 5 мин. выдержки в водяной бане при 65°. Отклонения от данных, получаемых по методу Розе-Готлиба, составляют: от 0 до 0,3% для 80% образцов, от 0,3 до 0,5% для 18% образцов, выше 0,5% для 2% образцов. Н. Брио

13943. **Производство сливочного масла.** Томсен (Butter manufacture. Thomsen L. C.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 6, 819—823 (англ.)

Очерк истории развития маслоделия в США. Приводится тематич. сводка 469 оригинальных статей по химии, микробиологии и технологии произ-ва сливочного масла, напечатанных в т. т. 1—38 журнала. А. Емельянов

13944. Внедрение прогрессивной технологии на маслодельных заводах, Молоч. пром-сть, 1956, № 1, 26—31

Приводятся материалы пленума Технического Совета Министерства пром-сти мясных и молочных продуктов Союза ССР по результатам внедрения поточного произ-ва масла по методу Мелешина, подтвердившие преимущества новой технологии. Намечены мероприятия к дальнейшему широкому внедрению в пром-сть данного способа произ-ва сливочного масла. В. Богданов

13945. Производство масла из стерилизованных сливок. Мор (Herstellung von Butter aus sterilisiertem Rahm. Mohr W.), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1955, I, № 5, 583—598 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Стерилизация сливок дает возможность длительного хранения их и сбивания в масло по мере необходимости, непосредственно, или после смешивания со свежими сливками. Изучены условия стерилизации сливок, содержащих 80% жира. Продолжительность процесса сильно зависит от формы и размера тары. Один из размеров (высота или диаметр) должен быть минимальным. При неблагоприятной форме и размере упаковки рекомендуется тиндализация — многократный нагрев до 100° с выдержкой при 20—40° для прорастания спор. В. Фавстова

13946. Производство масла непрерывным способом. Антчак (Ciagłe metody wyrobu masła. Antczak Romuald), Przem. spożywczy, 1956, 10, № 2, 57—63 (польск.; рез. русс., англ.)

Обзор. Библ. 60 назв. З. Ф.

13947.. Влияние света люминесцентных ламп, пропущенного сквозь светофильтр, на качество масла. Айгнер, Ауст (Über den Einfluß von gefiltertem Leuchtstoffröhren licht auf die Qualität der Butter. Aigner Martin, Aust Hellmut), Milchwiss. Ber., 1955, 5, № 1, 43—60 (нем.)

Изучена стойкость масла в процессе хранения при 4° в течение 3 недель после облучения светом люминесцентных ламп, снабженных светофильтрами, при интенсивности освещения 180—250 *лк* и экспозиции 24—96 час. Лучшие результаты получены при испытании люминесцентных ламп TL 40 W/16 «желтой» и TL 40 W/32. Рекомендуется применение на маслозаводах и холодильниках люминесцентных ламп, снабженных светофильтрами. Е. Жданова

13948. Исследование причин повышенного содержания сухого обезжиренного вещества в масле, выработанном по методу Фритца. Добинский (Untersuchungen zum überhöhten Gehalt der Fritz-Butter an fettfreier Trockenmasse. Dobinsky E.), Dtsch. Milchwirtsch., 1955, 2, № 10, 233—235 (нем.)

При произ-ве масла в маслоизготовителе системы Фритца содержание сухого обезжиренного в-ва в нем не должно превышать 11,6% от содержания воды. Более высокий процент характеризует ненормальный процесс сбивания. Причиной повышенного содержания сухого обезжиренного в-ва может быть коагуляция альбумина при пастеризации сливок, адсорбция белка свободным жиром при его раздроблении в процессе сбивания и повышенная т-ра сбивания сливок. Значительное влияние на содержание обезжиренного в-ва оказывает состояние сливок. В. Фавстова

13949. Влияние содержания меди на появление пороков вкуса в масле во время хранения при низкой температуре. Крёйсхер, Крол (The effect of the copper content on the development of flavour defects in cold-stored butter. Kruisheer C. I., Krol B. M.), Nederl. melk- en zuiveltijdschr., 1955, 9, № 2—3, 173—181 (англ.; рез. голл.)

Изучена стойкость масла в зависимости от содержания в нем меди. В масле, выработанном летом, допустимо $\leqslant 50$ *мг/кг* меди, а в зимнем < 70 *мг/кг*. Н. Бойко

13950. Замечания по вопросу определения стойкости масла. Цывинский (Kilka uwagoapriorycznym ustalaniu trwałosci masła. Cywiński T.), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 5, 212 (польск.)

В основу официально принятого в Польше способа оценки стойкости масла перед его закладкой на хранение положены: определение кислотности плазмы и балльная оценка вкуса и запаха. Эти критерии недостаточно надежны, автор предлагает определять продолжительность индукционного периода по Зайковскому или распределение воды в масле по Кингу. В. Новикова

13951. Контроль пастеризованного масла. Серр (Le contrôle des beurres pasteurisés. Serres Lucie), Ind. laitière, 1955, № 103, 73—86 (франц.)

Описание принципов и организации контроля. Гарантированное (марочное) масло должно удовлетворять следующим требованиям: отрицательная р-ция на фосфатазу, отсутствие антисептиков (в частности, борной к-ты), содержание воды не более 16%; бактерий группы кишечной палочки не более 25 в 1 *г* масла. Органолептич. оценку качества масла производят после 10 дней выдержки при 10° по 20-балльной системе. Общая оценка не менее 14 баллов, в том числе за вкус не менее 7. А. Годель

13952. Вопросы сыроварения. Шалвинский [O niektórych problemach z dziedziny serowarstwa. Szałwinski Feliks], Przegl. mleczarski, 1955, 3, № 8, 8—10 (польск.)

Рассмотрены проблемы, возникшие в связи с развитием сыроварения в Польше. Я. Ш.

13953. Технология сыра Sbrinz. Росси (Note techologiche sul formaggio Sbrinz Rossi Giuseppe), Latte, 1956, 30, № 2, 129 (итал.)

Изложены предварительные условия (пастбища, качество кормов, гигиена и т. д.) для получения доброкачественного молока, пригодного для произ-ва сыра Sbrinz. А. М.

13954. Производство сыра. Прайс (Cheese manufacture. Price Walter V.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 6, 824—832 (англ.)

Обзор развития сыроделия в США за 1906—56 гг. А. Е.

13955. Физическая структура сыра. Кинг (Ostens fysiske struktur. King N.), Nordmejeri-tidsskr., 1955, 21, № 9, 128—131; № 10, 155—158 (дат.)

Обзор. Библ. 40 назв. Г. Н.

13956. Производство сыра в Норвегии в 1955 году и вопросы повышения его качества. Морк (Ostens kvalitet og kvalitetsforbedringsarbeidet i 1955. Mork Inge), Meieriposten, 1956, 45, № 23, 429—434 (норв.)

13957. Вопросы качества сыра в 1955 г. Хельстранд (Kvalitetsutfallet av osttillverkningen 1955. Hellstrand Helmer), Mejeritekn. medd., 1956, 17, № 3, 72—75 (швед.)

Приведены данные, характеризующие развитие в Швеции произ-ва различных сортов сыра и качество выпускаемой продукции. Г. Н.

13958. Производство сыра с кристаллическим сычужным ферментом. Берридж (Preparation of a cheese with crystalline rennin. Berridge N. J.), J. Dairy Res., 1955, 22, № 3, 384—385 (англ.)

Изучена возможность применения кристаллич. препарата сычужного фермента (Ф) при произ-ве сыра. Испытания сыров, приготовленных из одного и того же молока с применением обычного продажного сычуга, кристаллич. Ф и обычного сычуга с добавлением отхо-

дов, остающихся после кристаллизации Ф, показали, что кислотность сгустка, полученного с кристаллич. Ф, была пониженной, проба с горячим железом давала нити много короче нормальных, сгусток же, полученный при применении сычуга с добавлением отходов, давал нити и крепче и длиннее нормальных. Сыр, приготовленный с обычным Ф, после созревания имел приятные вкус и аромат, приготовленный с сычугом, с добавлением отходов — тот же вкус и аромат, но более выраженный, сыр выработанный с кристаллич. Ф был безвкусным и неприятным. Н. Брио

13959. **Посолка сыра гауда. Лабюшань** (Salting of Gouda cheese. L a b u s c h a g n e J. H.), Farm. S. Africa, 1955, **30**, № 351, 285—286, 300 (англ.)

Изучено качество сыра гауда в зависимости от способа посолки. Посолка в 20%-ном р-ре NaCl сыра весом 450 *г* в течение 6—8 час. при 16° позволяет получить сыр лучшего качества, чем при посолке сухой солью. После такой посолки сыр содержит 3—3,5% соли на сухое в-во. При конц-ии рассола >20% соли образуется нежелательная плотная корка. Продолжительность посолки зависит от конц-ии и т-ры р-ра, от содержания влаги в сыром сыре и его размера. В сыре, весящем 1800 *г*, после 6-недельного созревания еще не обнаруживалось полного и однородного распределения соли. Для получения сыра хорошего качества необходим постоянный контроль т-ры, конц-ии и кислотности рассола. Л. Карунина

13960. **Созревание упакованного сыра чеддер и изготовление упаковки для его расфасовки.**— (Die Reifung von Cheddarkäse in der Verpackung und die Herstellung von Verbraucherpackungen.—), Milchwissenschaft, 1956, **11**, 1, 18—23 (нем.)

Описан способ упаковки и условия созревания сыра чеддер. Сыры подпрессовывают в течение 45 мин., завертывают в ткань и снова прессуют в течение 3—4 час. Т-ра помещения для прессования регулируется в пределах 20—21°. После второго прессования сыры освобождают от ткани и упаковывают в двойной слой плиофильма (гидрохлорид каучука). Для предотвращения развития плесени сыр помещают в камеру при 27° на 24—36 час., либо на 48 час. при 22—26°. Для созревания сыры помещают в камеру со средней т-рой 10° (7—13°). Е. Жданова

13961. **Определение пригодности обезжиренного сухого молока для производства сыра коттедж. Розенбергер, Нилсен** (Determining suitability of non fat dry milk solids for cottage cheese. R o s e n b e r g e r W. S., N i e l s e n V. H.), Amer. Milk Rev., 1955, **17**, № 9, 74 (англ.)

Вполне надежные результаты можно получить, определяя кол-ва сывороточного белка в исходном не нагретом обезжиренном молоке и конечном высушенном продукте, вычисляя процент денатурации. Сыр коттедж удовлетворительного качества можно вырабатывать из обезжиренного молока при денатурации сывороточного белка ⩽60%. Л. Карунина

13962. **Бактериофаги эмментальского сыра. Рундман** (Bakteriofagerna i våra emmentalysterier. R u n d m a n C. O.), Majeritidskrift, 1955, **17**, № 1, 7—10 (швед.)

Обзор. Библ. 6 назв. Г. Н.

13963. **Опыт применения способа «S—P» при производстве эмментальского сыра из пастеризованного молока. Антила, Хиэтаранта** (Kokemuksia S—P—menetelmästä valmistettaessa emmentaljuustoa pastöroidusta maidosta. A n t i l a M a t t i, H i e t a r a n t a M a t t i), Karjantuote, 1955, **38**, № 22, 667—671 (фин.)

Молоко пастеризовали при 71—73° и вносили в него культуры *Lb. helveticus*, *Str. thermophilus*, *Str. faecalis* (во всех случаях одно и то же кол-во) и пропионовокислых бактерий (различные кол-ва). Т-ра сквашивания 32°, продолжительность 30—37 мин. Т-ра второго нагревания 54—55°. При прессовании давление постепенно повышали от 1,5 до 8,0 *атм*. При произ-ве сыра по способу «S — P» пастеризация молока повышает качество готового продукта и производительность труда. М. Тойкка

13964. **Роль пропионовокислых бактерий в развитии окраски эмментальского сыра. Антила, Хиэтаранта** (Om propionbakteriernas andel i uppkomsten av färgfel i emmentalost. A n t i l a M a t t i, H i e t a r a n t a M a t t i), Mejeritidskrift, 1955, **17**, № 5, 127—128; № 6, 160—162 (швед.)

Обзор. Библ. 10 назв. Г. Н.

13965. **Созревание эдамского сыра. Закваски для производства эдамского сыра. Антила, Лехто, Хиэтаранта** (Edam-juuston kypsyminen. Hapatteista edam-juuston valmistuksessa. A n t i l a M a t t i, L e h t o A r v o, H i e t a r a n t a M a t t i), Karjantuote, 1956, **39**, № 4—6, 99—107 (фин.)

Обзор литературы по произ-ву эдамского сыра с применением различных заквасок и чистых культур *Streptococcus diacetilactis* 38 и *Betacoccus cremoris* Norge 30. Библ. 23 назв. М. Т.

13966. **Изучение бетакокков шведского сыра. Ервик, Челль** (Preliminar rapport över betakockundersökningen (Leuconostoc) i svensk ost. J ä r v i k M., K j e l l S.), Mejeritekn. medd., 1956, **17**, №, 3, 59— 64 (швед.)

Изучено влияние различных факторов на развитие бетакокков и качество сыра. Библ. 8 назв. Г. Н.

13967. **Брынза. Войнов** (Бяло саламурено сирене. В о й н о в Д и м и т ъ р Г е о р г и е в), Природа (София), 1955, **4**, № 4, 45—49 (болг.)

Для произ-ва болгарской брынзы берут пастеризованное овечье молоко с кислотностью менее 26° Тернера, на 100 *кг* молока добавляют 10—15 *г* или 20—30 *г* 50%-ного р-ра $CaCl_2$, вносят закваску, содержащую культуру *Strept. termophilus* и выдерживают 1,5—2 часа при 28—30°. При расчете необходимого кол-ва закваски учитывают свертывающую способность ее, что определяется отдельной пробой. Сырной массе дают обтечь, разрезают сырным ножом и прессуют до влажности массы 65—70%. Из сырной массы формуют куски (12×12 *см*), которые обрабатывают рассолом, содержащим 22—24 *кг* соли в 100 *л* воды, в течение 6—18 час. при 10—12° (летом) или 16—18° (зимой). Просоленные куски брынзы укладывают в бочки и оставляют на 30 дней при 13—15° (летом) или 16—18°(зимой) для созревания. Готовая брынза содержит 50—52% воды, 19% белков, 23% жира и 6% минер. солей. Б. Белов

13968. **Опыт применения чистых культур в производстве брынзы из овечьего молока. Савицкая** (Próba zastosowania czystych kultur przy wyrobie bryndzy owczej. S a w i c k a J a n i n a), Przem. spozywczy, 1955, **9**, № 10, 418—421 (польск.; рез. русс., англ.)

Описаны результаты микробиологич., органолептич. и хим. исследования полуфабриката и готовой брынзы. Добавление чистых культур как к сырому, так и к пастеризованному молоку улучшает качество. Лучшей комбинацией культур является смесь *Streptococcus lactis* и *Lactobacillus helveticus*. З. Фабинский

13969. **Маслянокислое брожение сыра. Ренко** (Sulla fermentazione butirrica nei formaggi. R e n k o P a o l o), Latte, 1955, **29**, № 11, 785—788 (итал.)

13970. **Применение различных масел для наведения корки сыра.**— (Voorlopig verslag van de proefnemingen inzake de behandeling van de korst van kaas met verschillende oliesoorten.—), Zuivel., 1955, **61**, № 17, 391—393 (голл.)

13971. **О красной окраске сыра. Штоккер** (Eine Rotfärbung des Käseteiges. Stocker Wilhelm), Milchwissenschaft, 1955, **10**, № 10, 324—327 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучены причины красной окраски сыра ромадур. Установлено, что кокки являются причиной образования окрашенных в красный цвет в-в. Для их образования необходим аневрин, в кол-ве 0,01γ, вызывающий уже значительное красное окрашивание. Интенсивное обрзование красного в-ва происходило на агаре. Кокки разрушают сырное тесто так же, как и желатину. Пиримидиновый и тиазоловый компоненты аневрина вырабатываются кокками совместно или по отдельности. После образования окрашенных в-в в сыре могут развиваться дрожжи и плесневые грибки. Л. Карунина

13972. **Модифицированный метод определения фосфатазы при анализе сыров зрелых и с голубой плесенью. Махон, Англин, Чапман** (A modified Cornell phosphatase test for ths analysis of blue mold and aged cheeses. Mahon John H., Anglin Constance, Chapman Ross A.), J. Assoc. Offic. Afric. Chemists, 1955, **38**, № 2, 482—493 (англ.)

Обсуждаются фаторы, влияющие на метод определения фосфатазы по Корнелю (Kosikowsky, F. V., ibid., 1951, **34**, 1151) в сырах. С целью получения лучшей воспроизводимости результатов и устранения некоторых помех, встречающихся при определении активности фосфатазы, разработана модификация метода Корнеля и проверена на сырах зрелых и с голубой плесенью. Л. Карунина

13973. **Нейтрализация зелени и ее концентратов для применения в производстве коричневого сыра. Вик, Хадланн** (Nøytralisering av myse og mysekonsentrat of brunostproduksjon. Vik Aslak B., Hadland Gunnar), Meieriposten, 1956, **45**, № 9, 149—154; № 10, 175—180; № 11, 192—198; № 12, 218—223 (норв.)

Обзор. Библ. 17 назв. Г. Н.

13974. **Использование отходов молочной промышленности. Уэбб** (By-products manufacture. Webb Byron H.), J. Dairy Sci., 1956, **39**, № 6, 847—853 (англ.)

Приводятся данные по переработке отходов молочной пром-сти в США за 1906—56 гг. А. Е.

13975. **Производство молочного казеина высшего качества. Шнак** (Observations synthetiques et mesures a conseiller en vue de prèparer une caséine lactique de la milleure gualité. Schnack Agusto A.), Lait, 1955, **35**, № 347, 378—382 (франц.)

Приводятся требования, предъявляемые к молочному казеину сорта экстра новым аргентинским стандартом, и технология его изготовления. В. Н.

13976. **Заменитель молока из кокосового ореха. Мурджани** [Milk substitute from coconut *(Cocos nucifera L.)* L.), Moorjani M. N.], Bull. Central Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1954, **4**, № 3, 60—61 (англ.)

Разработан способ произ-ва кокосового молока и изучен его состав. Молоко содержит (в %): сухих в-в 10,2, белков 0,8, жира 7,1, углеводов 1,75 (сахарозы 1,4, редуцирующих сахаров 0,35), минер. в-в 0,55, Ca 3,2 *мг*%, P 33 *мг* %. Оно имеет консистенцию натурального молока, привлекательный белый цвет и приятный запах. При кипячении кокосовое молоко расслаивается. Для стабилизации эмульсии добавляют 0,8% казеина, растворенного в миним. кол-ве NaOH. А. Орлов

13977. **Новая технология убоя скота. Плохотник** (Noua tehnologie de tăiere a animalelor în abatoare. Plohotnic S.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 4, 1—5 (рум.)

13978. **Применение антибиотиков для сохранения мяса. Инграм, Барнс** (Problems in the use of antibiotics for preserving meat. Ingram M., Barnes Ella M.), J. Appl. Bacteriol., 1955, **18**, № 3, 549—564 (англ.)

Обзор. Наиболее эффективно сохраняют мясо ауреомицин, хлоромицетин и террамицин. Библ. 51 назв. Г. Л.

13979. **Новое сырье для производства белковых гидролизатов. Пекаж** (Nowe surowce do produkcji hydrolizatów białkowych. Piekarz J.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 8, 317—318 (польск.)

Обсуждается проблема применения новых видов сырья для получения белковых гидролизатов, применяемых в пищевой пром-сти при изготовлении различных приправ, сухих бульонов и т. д. Перспективны глютенин пшеницы, зеин кукурузы, соевый белок, рыбная мука. Я. Штейнберг

13980. **Вакуум-упаковка мясопродуктов и предотвращение изменения окраски и разложения. Дайсон** (Vacuum packaging of meats: solving fade and spoilage problems. Dyson David), Canad. Packag., 1956, **9**, № 2, 59–61 (англ.)

Рассмотрены требования к упаковке мясопродуктов и свойства упаковочных пленок. Для сохранения окраски свежего мяса и предупреждения чреамерной усушки необходимо, чтобы упаковочный материал пропускал O_2 и задерживал влагу. Рекомендуются прозрачная целлюлозная пленка 300 MSAT 80 или гидрохлорид каучука 80 FMI (плиофильм). Продукт, упакованный в эти пленки, теряет 0,6% веса за 18 час. и 2% за 69 час., при + 4,5° и относительной влажности воздуха 60%, что соответствует срокам и условиям хранения в торговой сети. При упаковке в прозрачную пленку колбасных изделий и копченостей необходимо удалить O_2, ускоряющий р-цию перехода NO-миоглобина в метмиоглобин под действием света, в результате чего происходит изменение окраски продукта. Удаление O_2 достигают путем создания вакуума внутри пакета. Для вакуум-упаковки применяют комбинированные пленки: винил-целлофановые, плиофильм-целлофановые и многослойные винилиденовые. Проницаемость их для O_2 $\leqslant 0{,}00023$ *см*³/*см*² за 24 часа при 4,5° и относит. влажности воздуха 85%. Вакуум-упаковка не предохраняет продукт от анаэробного ослизнения. Высокая влажность ускоряет порчу, а при применении влагопроницаемых пленок происходит усушка, потеря веса и ухудшение внешнего вида продукта. Пленок, сохраняющих умéренную влажность продукта без образования слизи и усушки, пока не существует, относительно удовлетворительные результаты дают целлофан LSAT и плиофильм FF120. Контроль первоначальной микрофлоры продукта и правильное хранение его в торговой сети повышают эффективность вакуум-упаковки. Описан новый способ определения газопроницаемости пленок, основанный на окислении вольфрамовой нити, которая приобретает светло-коричневый цвет при конц-ии $O_2 \sim 40$ γ/*г*, красный — при 60 γ/*г* и темно-коричневый — при 80 γ/*г*. Приведены свойства некоторых упаковочных пленок. Библ. 10 назв. Г. Любовский

13981. **Микробиологическое разложение мяса и мясных изделий. Попеску-Бэран** (Alterarea cărnurilor şi a produselor carnate-putrefacţüle microbiene ale cărnnii. Popescu Băran M.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1955, № 10, 9—11 (рум.)

Описано действие разнообразных микроорганизмов на мясо, их происхождение и пути проникновения в мясо, оптимальные условия для их развития, а также предотвращение порчи мяса. М. Мари

13982. **О химических и бактериологических показателях при санитарной экспертизе мяса. Петреску**

Айзикович, Шерцер, Петреску (Cercetări cu privire la valoarea unor indici chimici şi bacteriologici in expertiza sanitară a cărnii. Petrescu S., Aizicovici H., Schertzer P., Petrescu Z.), Rev. igienă, microbiol. şi epidemiol., 1955, № 3, 78—87 (рум.)

Параллельно с органолептич. определениями изучались некоторые хим. и бактериологич. показатели 100 образцов свежего и испорченного говяжьего мяса. Найдено, что значения pH, H_2S, PH_3 и аминного азота не характеризуют в отдельности качество мяса; р-ции Несслера ($NH_3 < 20$ *мг%*) и осаждения глобулинов (методы Корежнова и с сулемой), а также бактериологич. исследование мяса могут служить показателями качества мяса. Рассмотрено соответствие между органолептич. и хим. бактериологич. результатами определений. Даны диаграммы показывающие изменения этих показателей при хранении мяса. А. Марин

13983. **Новая поточная линия для боенской обработки гусей и уток. Тихомиров А., Фадеев Р., Баталов А.,** Мясная индустрия СССР, 1956, № 3, 16—19

Всес. н.-и-ин-том птицепром-сти разработана конструкция и изготовлен образец непрерывно действующей камеры для тепловой обработки тушек гусей и уток при 72°. Создание камеры позволило механизи)овать процессы ощипки пера водоплавающей птицы и спроектировать конвейерную линию боенской обработки производительностью 2400 гусей или уток в смену. Операции тепловой обработки и удаления оперения с шеи птицы автоматизированы. Крупное покровное перо удаляется валковыми машинами, а мелкое и пух — гребенчатыми. Линия несколько меньшей производительности (1600 гусей или 2400 уток в смену) смонтирована и успешно работает на Волоколамском птицекомбинате. Описываются устройство камеры и особенности этой линии. Приведена схема линии боенской обработки водоплавающей птицы. В. Долговский

13984. **Новый способ хранения битой птицы. Миллер** (Introduce new method to keep poultry fresh. Miller Wilbur H.), Food in Canada, 1956, 16, № 2, 32, 34, 36, 38 (англ.)

Обсуждено применение антибиотиков для предотвращения порчи битой птицы, рыбы и говядины. Описан способ увеличения возможного срока хранения охлажд. птицы при 4,5° с 1 до 2—3 недель. В смесь дробленого льда с водой, где тушки охлаждают после потрошения и мойки, вводят ауреомицин в конц-ии 10 *мг/л*.

Г. Любовский

13985. **Влияние температурных колебаний на качество замороженных индеек. Клоз, Пул, Лайнуивер** (Effect of fluctuating temperatures on frozen turkeys. Klose A. A., Pool M. F., Lineweaver Hans), Food Technol., 1955, 9, № 8, 372—376 (англ.)

Исследовано качество обработанных и замороженных тушек индеек, хранившихся в течение 18 месяцев при постоянных т-рах — 34, — 23, — 18 и — 12° и колеблющейся в течение суток по синусоидальному циклу от —12 до — 23°. Потеря влаги в относительно влагопроницаемой упаковке увеличивалась с повышением т-ры, а при колеблющейся т-ре была выше чем при среднесуточной. Тушки в относительно влагонепроницаемой упаковке теряли влагу в виде инея, осевшего внутри упаковки. На тушках, ошпаренных при 60°, кол-во инея было в 2 раза больше, чем на ошпаренных при 52°. После хранения прогорклость жира и связанный с этим ненормальный вкус жира и мяса после кулинарной обработки были почти одинаковы у тушек, хранившихся при колеблющейся т-ре и при постоянной т-ре —18°. Иней, осевший внутри упаковки, ухудшал внешний вид тушек, но не влиял на вкусовые качества. И. Гутин

13986. **Применение ауреомицина для сохранения свежей птицы. Миллер** (Antibiotic introduced as spoilage inhibitor for fresh poultry. Miller Wilbur H.), Food Engng, 1956, 28, № 1, 43—48, 194 (англ.)

Обзор литературы о применении антибиотика ауреомицина (I) для предотвращения разложения птицы, рыбы и мяса. Птица, обработанная I, сохраняется в торговой сети 2—3 недели. Допускается в мясе птицы 7 *γ/г* I. В процессе кулинарной обработки птицы I полностью разрушается. I токсичен для большинства микроорганизмов, вызывающих разложение мяса и рыбы. Он в 5 раз более активен, чем окситетрациклин. Отмечается возможность использования I для сохранения свежих фруктов и овощей, мороженых продуктов в случае оттаивания в пути, туш добытых китов во время буксировки. Приведены данные о действии I на микрофлору птицы, рыбы, мяса. Библ. 34 назв. Г. Любовский

13987. **Замораживание мяса. Плохотник** (Congelarea cărnii şi congelarea cărnii în blocuri. Plohotnic S.), Rev. ind aliment. prod. animale, 1955, № 4, 6—8 (рум.)

Рассмотрены преимущества быстрого замораживания мяса мелкими кусками или в блоках. Подробно описано замораживание мяса в блоках и работа установки советской конструкции непрерывного действия производительностью в 20 *т* в сутки. Описаны методы оттаивания мяса. Лучший из них —медленное оттаивание на воздухе при 0° и затем при 6—8° или 3—4°. А. Марин

13988. **Быстрозамороженные мясные полуфабрикаты. Хаммонд** (Quick-frozen meat packs. Hammond A. Edward), Food, 1956, 25, № 295, 136—137, 142 (англ.)

Описаны способы упаковки и широкий ассортимент мороженых мясных полуфабрикатов, произв-во которых организовано при магазинах с самообслуживанием. Одним из видов упаковки являются штампованные из тонких листов спец. алюминиевого сплава лоточки размером 19 × 12 × 2,5 *см* с целлофановой оберткой. Т-ра плавления сплава (~650°) позволяет после удаления обертки производить в лоточках поджаривание полуфабриката. Г. Любовский

13989. **Влияние созревания и посола мяса на способность к поглощению воды мышечной и соединительной тканью. Земёнтковский.** (Wpływ dojrzewania i solenia mięsa na zdolność wiązania wody przez tkankę mięśhiową i łączną. Siemiątkowski Bolesław), Cospod. mięsna, 1955, 7, № 10, 28—31 (польск.)

На основании проведенных опытов по установлению хим. и физ.-хим. изменений мяса при созревании сделаны следующие выводы. Переработку мяса на фарш с разным содержанием соединительной ткани надо вести различно: при изготовлении вареных колбас мясо с небольшим кол-вом соединительной ткани измельчать, смешивать, набивать в оболочки и варить только по наступлении его посмертного окоченения. Мясо с преобладанием соединительной ткани можно обрабатывать тотчас после убоя, поскольку способность его к поглощению воды зависит, главным образом, от высокого значения pH. При изготовлении колбас следует обращать внимание на pH мяса: применение мяса с pH, близким к изоэлектрич. точке, для изготовления вареных колбас может снизить их выход и уменьшить сочность с образованием под оболочкой скоплений воды; для изготовления копченых и копчено-вареных колбас, требующих подсушивания, более подходит мясо с низким pH, возможно близким к изоэлектрич. точке, поскольку оно легко теряет излишек воды. Сравнительно высо-

кая кислотность его способствует стойкости колбас, затрудняя развитие бактерий. Л. Шапиро

13990. **Производство венгерской колбасы салями.** Пезацкий (Produkcja salami węgierskiego. Pezacki Wincenty), Gospod. mięsna, 1955, 7, № 8, 4—10 (польск.)

Описаны 4 сорта колбасы, их рецептура и технологич. процесс произ-ва. З. Ф.

13991. **Применение мононатриевой соли глутаминовой кислоты для сохранения качества мороженых свиных колбас.** Кемп (The use of monosodium glutamate in frozen pork sausage. Kemp James D.), Food Technol., 1955, 9, № 7, 340—341 (англ.)

Исследовано влияние глутамата натрия (I) на органолептич. показатели продукта при хранении его до 1 года. Для опытов были использованы обрезь и лопаточная часть туш хряков и подсвинков живого веса ~90 *кг*, охлажд. до 1,1—3,3° за 48 час. Мясо, содержащее 25—35% жира, измельчали на мясорубке с диаметром отверстий решетки 3 *мм*, затем определялись содержание жира в фарше методом непрерывной экстракции этиловым эфиром в течение 6 час. и влажность высушиванием в вакуум-шкафу при 70° в течение 24 час. Фарш содержал 31,2% в-в, извлекаемых эфиром, и 48% влаги. Перед измельчением на мясорубке к 10 *кг* мяса добавляли 158 *г* соли, 52 *г* черного перца и 26 *г* шалфея. I вводили со специями или смешивали непосредственно с мясом. Готовый фарш плотно упаковывали по 450 *г* в толстую оберточную бумагу, замораживали и хранили при — 18°. После 2 месяцев хранения и в дальнейшем через каждый месяц производили органолептич. оценку продукта, для чего фарш выдерживали ~24 час. при 4°, перемешивали и формовали в брикеты, которые поджаривали на газовой горелке, сливая жир. В фарш, замороженный без соли и специй, последние добавляли после оттаивания. Результаты органолептич. испытаний оценивали по 7-балльной системе и обрабатывали методами математич. статистики. Добавление I к фаршу, содержавшему соль и специи, заметно улучшало товарные качества продукта после 4 месяцев хранения. Увеличение содержания I от 0,1 до 0,3% не давало дополнительных преимуществ. После годичного хранения качество всех партий продукта, содержавших I, несколько ухудшилось, но оставалось вполне приемлемым. Качество фарша с солью и специями, не содержавшего I, значительно снижалось уже после 4 месяцев хранения. Г. Любовский

13992. **Основы требований к качеству мясных изделий и их значение для надзора за сбытом мясных и колбасных товаров.** Шёнберг (Die Qualitätsrichtlinien für Fleischerzeugnisse und inre Bedeutung für die Überwachung des Wurstmarktes und der Fleischwaren überhaupt. Schönberg F.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, 7, № 15—16, 176—178 (нем.)

Подробно изложены требования, разработанные на съезде представителей союзов мясоперерабатывающих предприятий (Ганновер, 1956), в отношении качества всех видов колбасных изделий, а также консервов: гуляша, рагу и корн-бифа. Товароведная характеристика обосновывает деление изделий на торговые сорта. В. Гурни

13993. **Предохранение бекона от мясных мух.** Дейвис (Protecting bacon against blowflies. Davies Mary), Minicip. Engng, 1955, 132, № 3426, 1128—1129 (англ.)

Бекон опыляют для защиты от мух *calliphora cythrocephala* гороховой мукой, содержащей на 1 $м^2$ его поверхности: 0,2 *г* пиретрина и 2 *г* пиперонилбутоксида, а для защиты от мух *lucilia sericata* соответственно 0,3 *г* и 3 *г*. И. Гутин

13994. **Определение пряностей посредством поляризационного микроскопа.** Зинелль (Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von Gewürzen. Sinell Hans-Jürgen), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, 7, № 15—16, 178—183 (нем.)

Гистологический (с применением окрашивания) метод определения пряностей в колбасных изделиях не дает удовлетворительных результатов, вследствие слабого окрашивания (или полного его отсутствия) растительных клеток. Однако субмикроскопич. структура клеток пряностей хорошо сохраняется в процессе изготовления колбас, что дает возможность обнаружить ее по двойному лучепреломлению. При помощи поляризационного микроскопа (Цейсс—Винкель) исследованы добавленные в колбасы неизмельченные и в порошкообразном виде пряности. Приведены фотоснимки и охарактеризовано отношение к поляризованному свету отдельных клеток, клеточных включений и тканей. Метод дает возможность безошибочно определять природу пряностей, добавляемых в колбасные изделия. В. Гурни

13995. **Новые методы дезинфекции кишок.**—(Metode noi pentru dezinfecţia maţelor.—), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1955, № 10, 29 (рум.)

Изложены результаты применения советского метода дезинфекции кишок р-рами активного Cl, приготовленными растворением 30—50 *г* $CaCl_2$ в 1 *л* воды или же электролизом 3%-ного р-ра NaCl постоянным током (5—7*в*, 0,75*а*). А. Марин

13996. **Некоторые вопросы консервирования кишок в мясной промышленности.** Лёринц (A húsipari bél tartósításának néhány kérdése. Lőrincz Ferenc), Élelm. ipar, 1955, 9, № 9, 279—283 (венг.; рез. русс., нем., англ.)

Разработан метод консервирования кишок р-ром, содержащим NaCl, муравьиную и молочную к-ты. После 6 недель хранения в этом р-ре тонкие кишки крупного рогатого скота содержали (в %): NaCl $\leqslant$ 14,1, муравьиной к-ты $\leqslant$ 0,03 и следы молочной к-ты. Кишки, консервированные этим способом, содержат мало микробов и имеют хорошие вкусовые и механич. свойства. Г. Юдкович

13997. **Проблема микробиологической порчи мясных презервов в банках.** Бютьо (Le difficile problème bactériologique des semi-conserves de viandes en boites. Buttiaux R.), Antonie van Leeuwenhoek J. Microbiol. Serol., 1955, 21, № 3, 257—276 (франц.)

Подробно описаны возможности заражения микроорганизмами мясных презервов на всех этапах их произ-ва. Дана исчерпывающая характеристика разнообразных видов бактерий и условий и развития по стадиям производства, рекомендованы меры борьбы с микрофлорой. В. Гурни

13998. **Количественное определение карнозина методом хроматографии на бумаге.** Темпус, Хёгль (Quantitative Carnosinbestimmung mittels Papierchromatographie. Tempus P., Högl O.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, 46, № 6, 527—536 (нем.)

Описано колич. определение карнозина методом хроматографии на бумаге в экстрактах из говяжьего, свиного, бараньего, куриного и китового мяса. 3—3,5 *г* экстракта при подогревании растворяют в 25 *мг* 10%-ного изопропилового спирта. Пробы наносят на ватманскую бумагу № 1 (для хроматографического анализа), сушат теплым воздухом, выдерживают 3 часа и вновь сушат 5—10 мин. при 80°. Хроматограмму обрабатывают смесью равных частей 1%-ного р-ра *n*-анизидина в 0,1 н. спирт. р-ре HCl и 10%-ного р-ра амилнитрита в *н*-бутаноле и после высушивания на 2 мин. помещают в атмосферу, содержащую 3% NH_3. Измерение проводят с помощью фотоэлектрич. лейкометра. В. Гурни

13999. **Изучение реакции тиобарбитуровой кислоты с жирами в пищевых продуктах. I. Реакция тиобар-**

битуровой кислоты с конским жиром (новый способ обнаружения конского мяса). Фудзимаки, Одагири (食品中の脂肪と Thiobarbituric Acid との反應について. 其の1. 馬脂と TBA との反應(馬肉の一新検出法)·藤巻正生, 小田切敏), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, 28, № 12, 963—967 (япон., рез. англ).

Изучена р-ция взаимодействия 2-тиобарбитуровой к-ты (I) с конским жиром. Последний дает с ней более сильную цветную р-цию, чем топленое говяжье сало или свиной жир. Интенсивность окраски коррелирует с кол-вом конины, добавленной к говядине. Интенсивность цветной р-ции конского жира объясняют присутствием линоленовой к-ты и продуктов ее окисления. Р-ция пригодна для обнаружения фальсификации говядины кониной. Э. Симановская

14000. Новый мясной склад с машинным охлаждением. (New refragerated meat depot.—), Mod. Refrig., 1956, 59, № 701, 266—268 (англ.)

14001. Сухие вещества сыворотки и использование их в хлебопечении. Эйлеш (Whey solids: their use in baking. Alesch Ed.), Baker's Digest, 1956, **30**, № 3, 52—55, 71 (англ.)

Описан процесс сушки сыворотки. Приведена схема процесса. В различные хлебопекарные изделия вводят 1—10% (от веса муки) сухих в-в сыворотки. Г. Н.

14002. Техника очистки и консервирования органопрепаратов.— (Tehnica curăţirii şi conservării glandelor.—), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1955, №4, 9—11 (рум.)

Описаны способы извлечения из туш животных желез и других органов, их очистки от жира и соединительной ткани, способы консервирования (в ацетоне, посолкой, сушкой, замораживанием), упаковки и транспортирования с боен к месту произ-ва лекарственных средств. А. Марин

14003. Современные методы хранения яиц. Стелиан (Metode moderne pentru conservarea ouălor. Stelian Andrei), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 4, 22—24 (рум.)

14004. Применение ауреомицина для консервирования мяса, птицы и рыбы.— (Aureomycine als conserveermiddel voor gevogelte, vlees en vis! —), Chem. courant, 1956, 55, № 1776, 333 (голл.)

14005. Рыба как сырье для пищевой промышленности. Хен (Fisk som råstoffi naeringsmiddelindustrien. Heen Eirik), Tekn. ukebl., 1956, **103, № 34,** 783—791 (норв.)

14006. Определение содержания жира в кильке (анчоусах) в 1955 году.—(Bestemmelser av fellinnbol-det i Brisling 1955.—), Tidsskr. hermetikind., 1956, **42,** № 4, 165—170 (норв.)

Приведены данные о содержании жира в кильках из 10 наиболее важных промысловых районов Норвегии 1946—1955 гг. Л. К.

14007. Применение новых антибиотиков для предотвращения разложения рыбы. Ланглуа (How the modern antibiotics help prevent fish spoilage. Langlois Jack D.), Pan Amer. Fisherman 1956, **11**, № 1, 14 (англ.)

Сообщение о применении антибиотиков, в частности, окситетрациклина в комбинации с холодильным хранением рыбы. Г. Н.

14008. Применение антибиотиков для консервирования рыбы. Альбертсен (Antibiotica som konserveringsmiddel til fisk. Albertsen B.), Konserves, 1956, 14, № 8, 85—87 (дат.)

14009. Микроорганизмы и температура хранения рыбопродуктов. Артиоли (Microorganismi e temperature nell'igiene dei prodotti ittici. Artioli Delfo), Freddo, 1955, 9, № 5, 9—13, 15—18 (итал.)

Обзор. Библ. 41 назв. Г. Н.

14010. Замораживание рыбы на судне-базе. Тужанский (Mrozenie ryb na statku-bazie. Turzański Czesław), Techn. i gospod. morska, 1955, 5, № 9, 241—243 (польск.)

Описан технологич. процесс замораживания рыбы путем орошения р-ром NaCl в морозилке абсорбционной системы (300000 *ккал/час*), установленной на судне «Шопен». Отсортированную промытую рыбу загружают слоями в ящики на 50 *кг*, поливают рассолом при т-ре — 20°, охлаждают в течение 2 час. до — 15°, глазуруют, обрызгивая холодной соленой водой, упаковывают в ящики и хранят при —20°. З. Фабинский

14011. Быстрое замораживание рыбы. (Quick-freezing of fish.—), Austral. Food Manufact., 1956, **25**, № 9, 26 (англ.)

Описаны два способа быстрого замораживания рыбы. В многоплиточных аппаратах брикеты рыбного филе помещают на охлаждаемые металлич. плиты. Теплоотдача от замораживаемого продукта происходит в нижнем и верхнем направлениях, что способствует интенсивной отдаче тепла и равномерному и быстрому замораживанию продукта. Морозильные аппараты с т-рой охлаждающей жидкости —33° снижают т-ру брикета рыбного филе толщиною 25 *мм* с 16 до —18° за 1 час. Замораживание в тоннелях с форсированным воздушным охлаждением рекомендуется для замораживания рыбы в целом виде. Скорость движения воздуха ~4,5 *м/сек* при т-ре воздуха ~—29°, при этом рыбное филе толщиной 13 *мм* охлаждается до —18° за 30 мин. При скорости воздуха более критической для данной т-ры происходит интенсивное усыхание продукта. Л. Кондратьева

14012. Глазурование мороженой рыбы. Постольский (Glazurowanie ryb mrożonych — ważny czynnik przedłuzenia ich trwałości. Postolski Jacek), Gospod. rybna, 1955, **7**, № 9, 12—14 (польск.)

Приводятся доказательства положительного влияния глазурования, заключающегося в покрытии рыбы тонким слоем льда путем опрыскивания или многократного погружения в холодную воду, на длительность хранения и физ.-хим. изменения рыбы. З. Ф.

14013. О хранении печени трески. Кемпа (O przechowywaniu wątroby dorsza. Kempa Bolesław), Gospod. rybna, 1955, **8**, № 1, 10—12 (польск.)

Описаны способы консервирования тресковой печени при помощи замораживания, посола и обработки формалином и смесью альдегидов, спиртов и органич. к-т, а также антибиотиками ауреомицином, террамицином и неомицином. Все эти способы отрицательно влияют на качество рыбьего жира и содержание в нем витамина. Следует перерабатывать свежую печень. З. Фабинский

14014. О сохранении качества охлажденного мяса крабов в герметической таре. Карлсон (Keeping guality of chilled dungeness crab meat packed in hermetically-sealed containers. Carlson Clarence J.), Commerc. Fisheries Rev., 1954, **16**, № 11, 20—21 (англ.)

Приводятся результаты опытов по хранению при 4,4° крабового мяса в банках, герметически укупориваемых в вакууме и при атмосферном давлении. Установлено, что в первом случае мясо сохранилось без порчи 7 дней, во втором — 5 дней. Несмотря на значительное увеличение общего числа бактерий на 2 и 3 день хранения, изменений в качестве мяса по органолептич. показателям не было установлено. А. Емельянов

14015. О сохранении качества охлажденного мяса крабов в герметической металлической таре. Карл, Кайт (Keeping guality of chilled dungeness crab meat in hermetically-sealed metall containers. Carle Louise A., Kyte Lydiane), Commers. Fisheries Rev., 1955, **17**, № 2, 12—14 (англ.)

Проведено опытное хранение 3 партий крабового мяса при 4,4°: 1) упакованного в свежем виде в вакууме в жестяные, герметически укупориваемые банки; 2) предварительно хранившегося в замороженном виде в течение 5 недель и упакованного, как в предыдущем случае; 3) то же, но упакованного без вакуума. Данные бактериологич. счета и органолептич. оценки установили, что образцы 3-ей партии начали портиться через 2, 2-й — через 7 и 1-й — через 9 дней. Отмечается сильная бактериальная обсеменность образцов 3-ей партии в начале опытного хранения. Органолептич. показатели наступающей порчи крабового мяса отстают от показателей бактериологич. и хим. анализа.

А. Емельянов

14016. Производство консервов из крабов *Paralithodes camtschaticus* (Tilesius). III. Зависимость между образованием азота летучих аминов в мясе крабов при нагревании и его свежестью. Т а н и к а в а, А к и б а, Т а к а с а в а (On the manufacture of canned crab from *Paralithodes camtschaticus* (Tilesius). III. The relation between volatile basic nitrogen produced in crab meat during heating and the freshness of the meat. T a n i k a w a E i i c h i, A k i b a M i n o r u, T a k a s a w a N a o h i r o), 日本水產學會誌, Нихон суйсан чаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fish., 1955, 21, № 6, 405—408 (англ.)

Изучено содержание азота летучих аминов в мясе крабов до и после прогрева при различных т-рах. С повышением т-ры содержание азота летучих аминов, образующихся во время подогрева, возрастает в интервале до 111,3°. Кол-во азота летучих аминов, образующихся при подогреве до 115,2°, менее кол-ва, образующегося при подогреве до 112,7°. Часть II см. РЖХим, 1957, 10442.

Л. Кондратьева

14017. Проект комплексной механизированной линии производства консервов из мелкой рыбы в томатном соусе. Б е л о у с о в Д. П., Рыб. х-во, 1956, № 7, 28—35

Ин-том Гипропищепром спроектирована механизированная линия произ-ва консервов, предназначенная для выполнения операций от приема рыбы до передачи готовой продукции на склад. Приводится перечень машин и аппаратов, составляющих линию. Описываются особенности и преимущества принятого аппаратурного решения задач новой технологии, а именно: 5-минутной выдержки обжаренной рыбы в стерильной среде, горячей расфасовки рыбы и соуса в стерильную тару, полной поточности произ-ва с миним. продолжительностью цикла операций при переработке свежего сырья и др. Дается краткое описание и технич. характеристика введенного в линию нового оборудования: термоаппарата, наполнителя для мелкой рыбы и соусонаполнителя. Производственные показатели линии (в смену): производительность 20 000 банок № 8, кол-во рабочих 20 человек, расход пара 5400 *кг*, расход воды 80 $м^3$, потребная мощность 50 *квт*; производственная площадь 300 $м^2$. По сравнению с произ-вом в обычных условиях запроектированная линия предусматривает снижение размера производственных площадей в 2 раза, потребности в рабочей силе в 2,5 раза и расхода пара на 30%. Приведено 6 схем и чертежей.

В. Долговский

14018. Хроматография на бумаге. Определение свежести консервированной рыбы методом хроматографии на бумаге. Я м а н и с и, Х а н а и, Ф у к у х а р а, И н а г а к и (Paper chromatography による罐詰魚肉の鮮度判定法. 山西貞, 花井精子, 福原惠子, 稻垣長典), お茶の水女子大學自然科學報告, Отяномидзу дзёси дайгаку сидзэн кагаку хококу, Natur. Sci. Rept. Ochanomizu Univ., 1954, 5, № 1, 101—108 (япон.; рез. англ.)

Разработан точный и простой способ определения степени свежести консервированной рыбы по содержанию гистамина в водн. вытяжке хроматографией на бумаге. Установлена зависимость между содержанием гистамина в пятне и площадью пятна. Напр., при содержании гистамина в пятне 0,625 γ площадь пятна = 0,50 $см^2$, при 1,25 γ — 1,13 $см^2$, при 7,5 γ — 3,10 $см^2$, при 15,0 γ — 4,5 $см^2$ и при 25,0 μ — 6,14 $см^2$. Проведено сравнительное определение гистамина в рыбе хроматографически и методом Розы Любошец, а также сравнение оценки степени свежести рыбы органолептически и по содержанию гистамина, триметиламина и азота летучих оснований. Свежая рыба не давала пятна гистамина, рыба, имевшая сомнительный запах, содержала 25,8 *мг* % гистамина, а с гнилостным запахом 154,8 *мг* %.

Г. Новоселова

14019. Стеклянная тара в рыбной промышленности. Б р а н д е с (Die Glaspackung in der Fischindustrie. B r a n d e s A r n o l d), Fischwirtschaft, 1956, 8, № 8, 203—204 (нем.)

14020. Экспорт замороженных съедобных ракушек. С у д з у к и (貝類(アサリ, ハマグリ)の冷凍輸出. 鈴木直辰), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1955, 30, № 336, 78 (япон.)

Изложены требования Американского Санитарного управления к санитарному состоянию р-нов промыслового лова съедобных ракушек и условий их обработки и хранения. Приведены экономич. данные об экспорте ракушек в 1951—1954 гг.

Г. Н.

14021. Выделение углекислого газа при хранении чая. Х е р н, Л и (The evolution of carbon dioxide from tea. H e a r n e J. F., L e e H. N.), Chemistry and Industry, 1955, № 50, 1633 (англ.)

Образцы чая с влажностью 3,6 и 9%, герметически упакованные в жестяные банки, хранились 15 дней при 15, 25, 37, 55 и —10°. При хранении обнаружено выделение чаем CO_2. Кол-во последнего находится в прямой зависимости от влажности чая, т-ры и длительности хранения.

В. Гурин

14022. Влияние состава воды на вкус заваренного кофе. Л о к х а р т, Т а к к е р, М е р р и т т (The effect of water impurities on the flavor of brewed coffee. L o c k h a r t E. E., T u c k e r C. L., M e r r i t t M. C.), Food. Res., 1955, 20, № 6, 598—605 (англ.)

В лабор. условиях изготовлены образцы воды с примесью различного кол-ва входящих в состав обычной воды солей. Эта вода использована для заварки кофе. Вкус последнегб оценивался органолептически. Установлены пределы конц-ии отдельных ионов солей, благоприятствующие вкусовым достинствам заваренного кофе.

В. Гурин

14023. Определение цвета соевого соуса фотометром Пульфриха. II. Изменение цвета соевого соуса при хранении. И р и э, Я м а с а к и (醬油の色澤に就て. 第2報. 入江利夫. 山崎何惠), 日本釀造協會雜誌, Нихон дзёдзо кêкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1954, 49, № 1, 28—25 (япон.; рез. англ.)

Цвет торгового образца соевого соуса, хранившегося в бутылке, стал в два раза темнее за год хранения. Консервирование воздействием высоких т-р ускоряет изменение цвета. Изменение цвета соевого соуса, полученного хим. или полухим. способом («аминокислотный», «новый соевый соус № 2» и др.), более заметно, чем у полученного брожением. Часть 1 см. J. Soc. Brew. Japan, 1951, 46, 223.

Ш. Фольц

14024. Активность бактерий в процессе ферментации соевого соуса. I. Подсчет жизнеспособных бактерий в культурах, содержащих плесневые грибы и дрожжи. С а к а г у т и (醬油細菌の活動に關する研究. 第 1 報. 黴, 酵母と混在する細菌の生菌數測定法. 坂口健二), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку

кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, 28, № 9, 758—764 (япон.; рез. англ.)

Изучена микрофлора сусла соевого соуса, содержащего 18% NaCl и 1,4% N. Споры *Aspergillus sojae* вносили в смесь вареных соевых бобов и пшеницы После развития мицелия смесь насыщали рассолом и подвергали естественной ферментации в течение года при участии загрязняющих дрожжей и бактерий, после чего производили подсчет бактерий. Испытано влияние антибиотиков-фунгицидов. Эуроцидин (I) (30—100 γ/*мл*), антибиотик *w* — 2 (25 γ/*мл*), трихомицин (500 γ/*мл*) при введении в агар, содержащий глюкозу, эффективно тормозили развитие *Aspergillus*, *Mucor*, *Rhizopus*, *Penicillium*, *Saccharomyces*, *Zygosaccharomyces* и *Candida* и не оказывали влияния на развитие 38 видов бактерий. В среде, содержащей I и выдержанной при 100° в течение 15 мин., через 8 дней не происходило снижения его активности. Она мало зависит от pH, но зависит от характера среды. Г. Новоселова

14025. **Порча пищевых продуктов при действии микрофлоры, вносимой с пряностями. Хютман** (Fehlfabrikate durch keimhaltige Gewürze. Untersuchung über den Keimgehalt der in Deutschland üblichen Gewürze und seine Beziehung zur Entstehung von Fehlfabrikaten. Hüttmann Hildegard), Fleischwirtschaft, 1956, 8, № 7, 451—453 (нем.)

Изучена микрофлора 86 видов пряностей, используемых для сдабривания пищевых продуктов. Установлено, что пряности в значительной степени заражены микроорганизмами, относящимися к различным группам спорообразующих аэробов. Как правило, степень заражения больше у пряностей, полученных из частей растений, соприкасающихся с почвой в период произрастания или уборки. Для предупреждения пищевых отравлений рекомендовано вводить пряности в пищевые продукты после стерилизации, особенно в вареные колбасы, ветчину и мясные консервы. В. Гурни

14026. **Органические красители и их применение в пищевой промышленности США. Морено-Кальво** (Los colorantes orgánicos y su papel en la industria de la alimentación en los Estados Unidos. Moreno Calvo S.), Ion, 1956, 16, № 181, 474—481 (исп.)

Обзор. Библ. 31 назв. Г. Н.

14027. **Сорбиновая кислота как фунгистатическое средство для пищевых продуктов. VII. Эффективность сорбиновой кислоты для предохранения сыра. Смит, Роллин** (Sorbic acid as a fungistatic agent for foods. VII. Effectiveness of sorbic acid in protecting cheese. Smith Donald P., Rollin Norbert J.), Food Res. (Chicago), 1954, 19, № 1, 59—65 (англ.)

Показано, что добавление к плавленному или натуральному американскому сыру 0,01% сорбиновой к-ты (I) тормозит распространение плесени на его поверхности и внутри, а добавление 0,05% I полностью предохраняет от плесневения. Аналогичное действие оказывает опыление упаковочного материала I. Применение целлофана, опыленного I в кол-ве 0,4—0,8*г* на 1000 *см*², что соответствует 0,042%—0,084% I к весу сыра, задерживало появление и распространение плесени. На вкусе сыра добавка I не отразилась. Организмом I усваивается подобно капроновой к-те, присутствующей в сливочном масле. Часть VI см. РЖХим, 1957, 10456. А. Годель

14028. **Новые достижения в упаковке пищевых продуктов. Эластичные упаковки. Риддел** (Recent developments in food packates. Flexible packages. Riddell G. L.), Chemistry and Industry, 1954, № 52, 1570—1573 (англ.)

Приводятся данные о проницаемости водяных паров (в *г* на *м*²/24 час.) различных групп упаковочных материалов (металлич. фольги, влагонепроницаемой целлюлозной пленки, парафинированной бумаги, полихлорвиниловой пленки, бумаги, покрытой пластиком, крафт-бумаги, растительного пергамента и др.) при 25° и 75% относительной влажности и для тропич. условий (т-ра 38°, 90% относительная влажность). Для предохранения продукта от влияния кислорода рекомендуется вакуум-упаковка или упаковка в атмосфере инертного газа. Особое значение имеет укупорка упакованного продукта, так как неплотность упаковки может полностью уничтожить преимущества, получаемые от применения хорошего упаковочного материала. Усовершенствована упаковка мяса и птицы в сжимающуюся обертку: продукт помещается в пакет из поливинилиденхлорида и под вакуумом укупоривается горячим способом; затем упаковка нагревается, чтобы вызвать сжатие обертки вокруг мяса. В. Грживо

14029. **Упаковка пищевых продуктов. Пейн** (The packaging of foodstuffs. Paine F. A.), Food, 1955, 24, № 288, 317—320, 328 (англ.)

Автор делит факторы, вызывающие порчу пищевых продуктов, на зависящие от их природы и зависящие от окружающих условий, считая вторые устранимыми путем поштучной упаковки. При разборе причин порчи вследствие механич. повреждений, от изменения влажности, от окисления, благодаря приобретению постороннего или потере натурального запаха, особое внимание сосредоточенона отношении продуктов к влажности воздуха. Найдена математич. зависимость между потерей продуктами влаги, давлением водяных паров воздуха и упаковки. В. Гурни

14030. **Новые упаковочные материалы, предупреждающие порчу пищевых продуктов. Дейвис** (New packaging developments can cut food contamination. Davies Leslie), Municip. Engng, 1956, № 3470, 660 (англ.)

Обсуждение вопроса об удобстве и гигиеничности упаковки мяса и рыбы в диофан GSAT. Описаны физ.-хим. свойства этой бумаги, покрытой смесью полимеризатов винилиденхлорида. Упаковка обеспечивает доступ к продуктам O_2 и вместе с тем предохраняет их от высыхания. Обработку упаковки на машинах производят горячим способом. В. Гурни

14031. **Пищевые аэрозоли. Хежка** (Food aerosols. Herzka A.), Food Manufacture, 1956, 31, № 8, 317—320 (англ.)

В США получила широкое распространение упаковка пищевых продуктов полужидкой консистенции (сливки, приправы для салатов, майонезы и т. п.) в банки с газом (NO_2, смесь NO_2 и CO_2) под давлением выше атмосферного. Таких «аэрозолей» в 1955 г. было продано 70 млн. банок (главным образом со взбитыми сливками) и ~220 млн. банок непищевых товаров. Продукты упаковывают в жестяные банки, снабженные клапаном, при открывании которого давление газа над поверхностью продукта выталкивает его из банки. По мере выхода продукта давление в банке падает и может оказаться недостаточным для вытеснения всего продукта. Поэтому банки наполняют продуктом неполностью, напр. в банки на 338 *г* сливок дают 198 *г*. По выходе сливок из банки растворенный в них газ расширяется и взбивает сливки. Обычно давление в банках устанавливают в пределах 4,5—6,0 *ат* при т-ре 4,5°, при которой в дальнейшем и хранится продукт до его использования. Для продуктов, которые плохо переносят соприкосновение с газом, применяют видоизмененный способ упаковки. В металлич. сосуд помещают эластичный мешок, соединенный с выпускным клапаном, мешок заполняют продуктом, а пространство между мешком и внешним сосудом заполняют парами сжиженного газа, наливаемого на дно метал-

лич. сосуда; в этом случае в качестве выталкивателей могут быть использованы газы органич. происхождения (фреон), которые обычно применяются в упаковках непищевых «аэрозолей». Приведены чертежи и подробное описание сосудов и способов их заполнения. С. Светов

14032. **Упаковки из бумаги, картона, фольги и ткани, как средство защиты пищевых продуктов от насекомых.** Шельхорн (Verpackungen aus Papier, Karton, Folien und Geweben als Schutz für Nahrungsmittel vor Insekten. Schelhorn M. V.), Verpackungsrundschau, 1956, 7, № 1, Beilage 5—9 (нем.)
Рассмотрены работы, проведенные за последние 15 лет в США, Австралии и Англии по разработке защитных упаковок для пищевых продуктов (от насекомых субтропич. и тропич. зон). Экспериментально проверена возможность использования результатов этих работ для климата ФРГ, применительно к местным разновидностям насекомых-вредителей пищевых продуктов. Библ. 24 назв. В. Гурни

14033. **О промышленном использовании сельскохозяйственных продуктов в Ю.-Африканском Союзе.** Рапсон (The industrial use of agricultural products. Rapson W. J.), S. Agric. Industr. Chemist., 1956, 10, № 6, 136—138 (англ.)

14034. **О возможности использования сельскохозяйственных отходов в Ю.-Африканском Союзе.** Шаудер (Wastes-South Africas challenge and opportunity. Schauder H.), J. Agric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 6, 132—135 (англ.)

14035. **Отходы сельскохозяйственных продуктов в Ю.-Африканском Союзе.** Суордт (Agricultural wastes. Swastes. S. J. J. de), J. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 6, 128 (англ.)

14036 К. **Брожение теста на дрожжах и закваске.** Войцешак (Fermentacja ciasta na drożdżach i zakwasie. Wojcieszak Paweł. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spożywcz., 1956, 88 s., 4.30 zł) (польск.)

14037 К. **Техно-химический контроль кондитерского производства** [Учебник для сред. спец. учеб. заведений]. Кафка Б. В. М., Пищепромиздат, 1956, 320 стр., илл., 8 р. 30 к.

14038 К. **Переработка плодов и овощей. Учебник по технологии для сельскохозяйственных школ.** Червинка, Филип, Пруха, Штепанек, Виган (Zpracování ovoce a zeleniny. Učební text pro vyučování technologii na zeměd. mistrovskych školach. Červinka K., Filip B., Prucha J., Štěpanek K., Vihan Z. Praha, SZN, 1954, 98, 1 s., 11, 20 Kčs.) (чеш.)

14039 К. **Технология молока и молочных продуктов.** Изд. 2-ое, исправленное и переработанное. Цесуль (Technologia mleczarstwa. Wyd. 2 popr i uzupełn. Cesul Jan. Warszawa, Państw. Wydawn. Roln. i Leśne, 1955, 431, 1 nld. s., 43,70 zł) (польск.)

14040 К. **Полидисперсные системы молока и молочных продуктов.** Кеттинг (Tej és tejtermékek polidiszperz rendszerei. Ketting Ferenc. Mérnöki Továbbképzo Intelöadássorozatából Budapest, 1955/1956, 109 l.ill., 23 ft) (венг.)

14041 К. **Микробиологические исследования в молочной промышленности.** Калиновский, Хаттовская (Badania mikrobiologiczne w przemyśle mleczarskim. Kalinowski L., Hattowska H. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spozywcz., 1956, 207, l. nlb. s., il., 15. 90 zł) (польск.)

14042 К. **Специи и вспомогательные материалы в мясоперерабатывающей промышленности.** Гжегожевич (Przyprawy i surowce pomocnicze przy przerobie mięsa. Grzegozewicz Józef. Warszawa Wydawn. Przem. Lekkiego i Spożywcz, 1956, 125, № 2, nlb. s., il., 9. 40 zł) (польск.)

14043 К. **Обработка и ферментация герцеговинского табака.** Делач, Поштеняк (Obrada i fermentacija duhana hercegovačkog tipa. Delač Ivo, Poštenjak Konstantin. Grude, Pred. za otkup i obradu duhana, 1955, 100 str., il.) (сербохорв.)

14044 Д. **Исследование технологических свойств сортов крупяных культур (просо, гречиха, рис).** Козьмина Е. П. Автореф. дисс. докт. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1956

14045 Д. **Исследование процессов сульфитации плодов.** Самсонова А. Н. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1956

14046 Д. **Электротепловые пастеризаторы.** Виноградов Е. П. Автореф. дисс. докт. техн. н., Ленингр. технол. ин-т холодильн. пром-сти, Харьков, 1956

14047 П. **Продукт из пшеничной клейковины и способ его получения.** Кофман (Wheat gluten product and process. Coffman John R.) (General Mills. Inc.). Канад. пат. 513500, 07. 06. 55
Патентуются способ изменения свойств пшеничной клейковины и получаемый продукт. К клейковине в водн. среде добавляют окись кальция или другого щел.-зем. металла в кол-ве 2—5% от сухого веса клейковины. Реагирующую смесь нагревают до 145—155° в течение 15—60 мин. Избыток ионов кальция в р-ре осаждают в виде карбоната и удаляют. Полученный продукт не обладает эластичными и тестообразными свойствами, присущими необработанной клейковине, хорошо растворим в воде при любом значении pH (минимально при pH 4—5), а также в разб. спирте, обладает высокими клеющими свойствами. С. Светов

14048 П. **Способ изготовления быстро разваривающегося риса.** Одзаи-Д уррани (Verfahren zur Herstellung von schnell kochbarem Reis. Ozai-Durrani Ataullah Khan). Пат. ФРГ 902815, 13. 02. 54 [Stärke, 1954, 6, № 10, 257 (нем.)]
Рисовые зерна доводят до 25%-ной влажности, затем подвергают прессованию, пропуская через вальцы или каким-либо другим способом. Отпрессованную массу доводят до постоянной влажности (обычно до 10—14%). Л. Шапиро

14049 П. **Обогащенное сухое молоко с нежной консистенцией.** Фир (Fortified soft curd milk powder. Fear Ernest D.). Канад. пат. 511946, 19. 04. 55
Обогащенное сухое молоко нежной консистенции представляет собой смесь сухих в-в молока, соевой муки, декстрозы, сухих в-в сыворотки и минер. солей молока, добавленных в кол-ве, достаточном для получения нейтр. продукта при определении кислотности по Нейфису. Н. Брио

14050 П. **Ткань для обертывания туш, покрытая искусственными смолами.** Госер, Лонер (Beef clothing (plastic coated cloth). Goeser Paul A., Lohner Carl L.) [Swift and Co.]. Канад. пат. 512121, 19.04.55
Способ обработки туш животных заключается в обертывании туши после снятия шкуры тканью, имеющей покрытие из пластич. материала. Ткань с покрытием имеет паропроницаемость при 37° из атмосферы с относительной влажностью 85—90% в сухую атмосферу 0,006—0,028 *г* влаги на 1 *см*² поверхности в течение 24 час. Применение ткани улучшает внешний вид и уменьшает усушку туши. Б. Киселев

14051 П. **Состав для покрытия колбас и других изделий** (Enduit pour saucissons, salami ou autres.) [Carla

Gewurz Fabrik Karl Fried Baumann]. Франц. пат. 1057537, 9. 03. 54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7341 (нем.)]

Состав содержит 8 ч. воды, 4 ч. гипса, 0,4 ч. порошка желатины, 0,3 ч. глицерина, 0,01 ч. консервирующего в-ва (Na-бензоата) и 0,05 ч. лимонной к-ты. В. Гурни

См. также: Общие вопросы: сушка сублимацией. 14193; содержание Mn в растит. продуктах 4396Бх. Зерно, прогоркание 13762. Мука, методы исслед. 12180; 4390Бх. Плоды: питательная ценность 3881Бх; хранение 4395Бх. Овощи, прорастание картофеля 12448. Грибы, питательная ценность 4353Бх. Молоко, методы исслед. 3420Бх, 3433Бх. Малозиво 3582Бх. Состав 3469Бх. Сыр, созревание 4393Бх. Сточные воды 12795. Мясо, ферментативная обработка 4401Бх. Рыба, хранение 4400Бх. Упаковка 13457, 13692, 13770

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

14052. **Стандартизация в кожевенной промышленности. Шумандлова, Валента** (Normalisace v kožedělnem průmyslu. Schumandlová A., Valenta F.), Normalisace, 1956, 5, № 4, 76—78 (чеш.; рез. англ., русс.)

Отмечается большой уд. вес кожевенного и обувного произ-в в народном хоз-ве Чехословакии и в экспорте. Для успешной работы большое значение имеет качество сырья, зависящее от состояния с. х. Важным условием обеспечения качества сырья и кожи является стандартизация. Указываются объем этой работы и ее дальнейшие перспективы. Особые трудности представляет стандартизация сортировки, для которой намечается система, основанная на 2 критериях: а) характер лицевой поверхности и толщина, определяющие сорт и подсорт кожи по ее назначению; б) процент использования площади кожи с учетом пороков. М. Люксембург

14053. **Обзор достижений в производстве кожи. Туоминен** (Nahkateollisuuden viimeaikaisesta kehityksestä. Tuominen Erkki), Tekn. kemian aikakauslehti, 1956, 13, № 7, 200—202, 204—207 (фин.; рез. англ.)

14054. **Пороки мокросоленого кожевенного сырья. Рабе** (Uszkodzenia skor surowych konserwowanych metoda solenia. Raabe Eduard), Przegl. skorzang., 1956, 11, № 2, 35—38 (польск.)

Приведены обзор литературы по рациональным методам консервирования парного кожсырья NaCl и описание наиболее распространенных пороков мокросоленых шкур и мер борьбы с ними. Указывается эффективность добавки к соли 2% кальцинированной соды для предупреждения порока «солевые пятна». Против гнилостных процессов рекомендуются антисептики — кремнефтористый натрий, рашитоль (1 : 5000), парахлорметакрезол при pH 9—10 (1 : 100), дихлорбензол и другие. М. Люксембург

14055. **Изменения трехмерных высокомолекулярных веществ при механической деструкции в различных средах. Барамбойм Н. К.**, Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1956, сб. 6, 45-51

Исследовались особенности процесса разрушения трехмерных систем — склеропротеинов с естественными, а также ослабленными или усиленными пространственными хим. межмолекулярными связями. Размол производился в газовой (воздух) и жидкостной (вода, спирт, бензин) средах. Установлено, что предел измельчения связан с хим. природой полимера и характером окружающей среды. Чем меньше частота поперечных связей полимера, тем ниже возможная степень измельчения полимера в воздушной среде. В жидких средах предел измельчения определяется природой полимера и жидкости, наличием или отсутствием сродства между ними. Размол в водн. среде способствует разрушению структуры по поверхностям, связанным водородными и солевыми связями. При этом происходит преимущественно разволокнение без хрупкого излома волокон. Размол в бензоле и других неполярных р-рителях, не смачивающих волокна, дает только излом, хрупкий разрыв и деформацию волокон. Влияние среды должно быть учтено при проведении любых связанных с интенсивным механич. воздействием операций переработки трехмерных полимеров. Р. Колчина

14056. **Применение гидросульфида кальция при золении шкур. Рестек** (Primjena kalcijumhidrosulfida kod luženja koža. Restek Ivan), Tehnika, 1956, 11, № 4, 570—572 (сербо-хорв.; рез. нем.)

В процессе золения в шкурах происходит ослабление волоса и эпидермиса, нажор коллагена, омыление жиров и растворение некоторых белков дермы. Ослабление волоса происходит вследствие гидролиза и восстановления цистина, для чего необходимо одновременное присутствие гидросульфидного и гидроксильного ионов. Гидросульфид кальция (I) вызывает значительное ослабление волоса, но недостаточный нажор. Поэтому рекомендуется применять для золения I и Na_2S в отношении 2 : 1 вместе с известью; при этом достигается оптимальный pH р-ра, хорошее ослабление волоса, нормальный нажор и сохранение лицевого слоя кож. I с успехом может применяться в намази для шкур овец и ягнят, т. к шерсть при этом сохраняется лучше, чем при применении Na_2S. Частичная замена Na_2S I при золении дает положительный экономич. эффект. Приведены рецепты золения различного сырья с учетом его назначения. З. Лебедева

14057. **К химии процесса дубления желатины. Вейденбах В. А.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 6, 918—922

Изучался характер взаимодействия различных дубителей с желатиной методом окрашивания предварительно задубленной желатины кислотными (прямой розовый С) и основными (основной фуксин) красителями. Обнаружено, что дубящие в-ва ацидоидного типа (формалин и растительные танниды) взаимодействуют с теми же группами желатины, что и кислотные красители, т. е. с аминогруппами. Дубители базоидного типа (хромовые квасцы) взаимодействуют с гидроксильными группами желатины. Дубление желатины хиноном относится,как и хромовое дубление, к базоидному типу. Предложен сравнительно простой способ определения характера дубления путем окрашивания предварительно задубленной желатины кислотным красителем. Р. Колчина

14058. **Механизм растительного дубления кожи. Ягуе-Хиль, Торнер-Очоа** (Mecanismo de la curtición vegetal. Yagüe Gil Ángel, Torner Ochoa Antonio), Rev. cienc apl., 1954, 8, № 4, 331—337(исп.)

Рассмотрена хим. природа в-в, участвующих в процессе дубления: коллагена шкуры и таннидов. Обсужден характер связи между таннидом и коллагеном (электростатич. взаимодействие, водородные связи, адсорбция и т. д.). Рассмотрены отдельные стадии процесса дубления (адсорбция, диффузия, фиксация). З. Бобырь

14059. **Использование кислотности каштанового экстракта при дублении подошвенной кожи. Мартен** (Utilisation rationnelle de l'acidité de l'extrait de châtaignier dans le tannage du cuir lissé. Martin H.), Bull. Assoc. franc. chimistes inds. cuir, 1955, 17, № 10, 169—198 (франц.)

Изучено поглощение к-ты из ванн сокового хода в процессе дубления подошвенной кожи. Исследовалось влияние степени обеззоливания, pH экстракта, т-ры ванны. Установлено, что поглощение к-ты протекает параллельно поглощению таннидов и наиболее эффективно в ваннах средней конц-ии. Поглощение к-ты в этой стадии дубления определяет жесткость готовой кожи. Начало см. РЖХим, 1957, 10513. Е. Лившиц

14060. Отделка кожи смолами. Стал (Resin finishes. Stahl Louis E.), Leather Manufact., 1956, **73**, № 3, 29—30, 47—48 (англ.)

Современные требования к качеству верхней кожи (водонепроницаемость, гибкость, продолжительность срока службы и др.) заставляют прибегать к покрытию кожи различного типа пленками на основе синтетич. смол. Первоначально использовавшиеся фенол- и мочевиноформальдегидные и алкидные смолы обладают рядом существенных недостатков (твердость, хрупкость, необходимость отверждения при высоких т-рах и т. д.). Применяются также полимеризационные смолы (виниловые, винилиденовые, поливинилацетат, поливинилхлорид, полиакриловые смолы, полистирол, сополимеры бутадиена и стирола, бутадиена и акрилонитрила). Добавление в эмульсию смолы дисперсий белков улучшает механич. устойчивость пленок. Существенно влияет также выбор смачивающего реагента и красителя. Для лучшего качества отделки целесообразно полимеризовать смолы специально для этой цели, так как это дает возможность регулировать размеры частиц дисперсной фазы (проницаемость лака) в зависимости от типа кожи. Выбор подходящих мономеров позволяет регулировать мягкость отделки. С. Басс

14061. Лаковые эмульсии. Сайдботтом (Lacquer emulsions. Sidebottom L. W.), Leather Manufact., 1956, **73**, № 3, 20—22, 25—26 (англ.)

Нитроцеллюлозный лак для отделки кожи может быть применен в виде водн. эмульсии типа масло в воде. Кроме нитроцеллюлозы, можно применять этилцеллюлозу, хлорированный каучук, ацетилцеллюлозу и др. Р-ритель для нитроцеллюлозы не должен гидролизоваться, а скорость его испарения должна быть меньше, чем у воды. Вода для эмульсии и эмульгирующие средства не должны содержать электролитов. Стабильность эмульсии увеличивается при применении защитных коллоидов: р-ров казеина и метилцеллюлозы, увеличивающих вязкость. В лаковую фазу до эмульгирования вводят красители. Отношение лаковой фазы к водной должно быть от 3 : 1 до 2 : 1 по весу. Содержание твердого в-ва не должно превышать 50%. Недостатком пленок, полученных из лаковых эмульсий, является меньшая водоустойчивость по сравнению с пленками, полученными из р-ров. Лаковые эмульсии пригодны для отделки мягких кож (перчаточных и одежных). С. Басс

14062. Применение высших алифатических спиртов в кожевенной промышленности. Исэйлэ (Intrebinţarea alcoolilor graşi în tăbăcărie. Isăilă N.), Ind. usoara, 1956, **3**, 95—98 (рум.; рез. русс., нем.)

Алифатич. спирты, содержащие более 6 атомов С в молекуле, применяют в кожевенной пром-сти в виде сульфопроизводных как поверхностноактивные в-ва, эмульгаторы, диспергаторы, пенообразователи. Наибольшее применение находят производные следующих спиртов: лауринового $C_{12}H_{25}OH$, миристинового $C_{14}H_{29}OH$, цетилового $C_{16}H_{33}OH$, стеаринового $C_{18}H_{37}OH$, октадецилового $C_{18}H_{35}OH$. Интенсивность действия сульфопроизводных высших алифатич. спиртов (I) зависит от характера ненасыщенности спиртов, от вида связи сульфогруппы и расположения ее в молекуле. I могут применяться в отмоке кож с большим содержанием жира, для обезжиривания овчинных, свиных и других шкур в присутствии р-рителей, для диспергирования дубильных в-в. Прибавление I при экстракции увеличивает кол-во экстрагированных таннидов, сохраняет прозрачность р-ров, увеличивает скорость диффузии таннидов в кожу. I применяются при крашении для получения равномерных оттенков, в качестве эмульгаторов при приготовлении эмульсий для жирования кож. В РНР имеются возможности создания отечественного произ-ва I. Г. Маркус

14063. Изучение восков, применяемых в производстве кожи и вспомогательных материалов I. Чамис (Contribuţii la studiul cerurilor folosite in industria de pielărie şi a produselor auxiliare (I). Ceamis M.), Ind. usoara, 1956, **3**, № 4, 135—142 (рум.; рез русс., нем.)

Рассмотрены происхождение, способы выделения и очистки, физ.-хим. свойства и применение в кожевенной пром-сти отдельных видов воска животного и растительного происхождения. Г. Маркус

14064. Об устойчивости юфти к циклическим механическим воздействиям. Михеева Е. Я., Закатова Н. Д., Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та кож-обув. пром-сти, 1955, 25, 114—123

Исследовалась устойчивость юфти хромрастительного, хромсульфитцеллюлозно-хромового, хромсульфитцеллюлозно синтанного и растительного дубления к многократному растяжению и изгибу. Характер изменений в размерах образцов показывает, что при циклич. воздействиях протекают два процесса: ориентация структурных элементов в направлении растягивающих усилий и процесс разрыхления структуры кожи, связанный с поднятием пучков волокон и увеличением толщины под влиянием многократных изгибов. Установлено, что юфть очень устойчива к механич. циклич. воздействиям (кроме юфти растительного дубления). Наблюдающийся быстрый износ юфти хромсульфитцеллюлозно-хромового дубления в реальных условиях носки происходит в результате изменения ее свойств под действием физ. и хим. факторов. Р. Колчина

14065. Продолжительность срока службы мебельной кожи из спилка. II. Иннес, Мейер, Миттон (Durability of upholstery leather from split hides— II. Innes R F., Mayer M. H., Mitton R. G.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1953, 37, № 12, 384—393 (англ.)

Изучалось защитное действие различных солей на кожу, выдубленную таннидами пирогаллового типа. Кожи, обработанные этими солями, испытывали методами ускоренного старения: в газовой камере в присутствии SO_2, в кислородной бомбе в присутствии O_2 и SO_2 и методом пероксидной пробы (обработка серной к-той и H_2O_2). Некоторыми защитными свойствами обладают находящиеся в коже водовымываемые. Из испытанных солей только лактат калия обнаружил защитное действие при всех трех методах испытания. Сульфат алюминия дал лучшие результаты, чем лактат при испытании в газовой камере, но худшие при испытании другими методами. Защитное действие хлористого натрия и щавелевокислого кальция не установлено. Кожи, выдубленные пирогалловыми и пирокатехиновыми таннидами, показали одинаковые результаты. Имеется некоторое соответствие между результатами механич. испытаний и содержанием растворимого азота. Однако при определении последнего могут получаться ошибочные результаты, если в коже могут образоваться летучие аммониевые соединения. Часть. I, см. РЖХим, 1957, 10516. И. Этинго

14066. Изучение таннидов *Sqirogyra arcta* I. Выделение таннидов. Накабаяси, Хада (あみどろタンニンの研究.其の1.タンニン成分の分離.中林…郎,波田典正),日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № …, 387—391 (япон.; рез. англ.)

Результаты хроматографии на бумаге таннидов *Spirogyra arcta* (вытяжка метиловым спиртом) позволяют предположить наличие шести компонентов; хроматограмма подобна хроматограмме таннидов китайского орешка. Исследованные танниды содержат галловую к-ту и главный компонент, который может быть выделен в виде аморфного белого порошка. Так как при гидролизе получается галловая к-та и 2 молекулы сахаров, предполагается, что исследованные танниды подобно таннидам китайского орешка представляют собой депсиды. Выделенные из растворимой в эфире фракции таннидов игольчатые бесцветные кристаллы (т. пл. 200°) идентифицированы как метилгаллат, который может находиться в природном продукте или образовываться при изменении главного компонента в процессе спиртовой экстракции.

П. Френкель

14067. **О влиянии сульфитирования на поведение растительных дубителей в растворах. Ру** (Über die Wirkung. der Sulfitierung auf das Lösungsverhalten von pflanzlichen Gerbstoffen. Roux D. G.), Leder, 1956, 7, № 5, 111—112 (рез.; нем. англ., франц., исп.)

На основании хроматографич. исследований опровергается представление о том, что результатом сульфитирования растительных дубильных экстрактов является диспергирование частиц таннидов (Т). Увеличение растворимости дубителей после сульфитирования не является следствием повышения степени дисперсности. При сульфитировании не происходит хим. деструкция Т. Хроматограммы на бумаге сульфитированного и несульфитированного квебрахового экстракта доказывают, что при сульфитировании не происходит уменьшения частичек, но наступает сильное увеличение водорастворимости; кроме того, сродство дубителя к целлюлозе падает. Сродство к целлюлозе аналогично сродству к коллагену. Степень связывания дубителя коллагеном нельзя считать функцией размеров частиц Т.

З. Лебедева

14068. **Статистическое изучение отбора проб таннидов. Патнам, Крандалл, Фейсер** (Statistical study of tannin and sampling. Putnam R. C., Crandall C. B., Facer E., Jr), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1955, 50, № 11, 534—546 (англ.)

Из нескольких партий экстракта квебрахо было взято на анализ по две пробы из разных мешков одной партии. Рассчитано отклонение аналитич. показателей для проб из разных мешков. Проведена статистич. обработка полученных результатов и сравнение с результатами, полученными по стандартной методике. С. Басс

14069. **Местные растительные дубильные материалы, применяемые в румынской кожевенной промышленности. Попеску** (Materii tanante vegetale indigene in industria pielăriei din R. P. R. Popescu Mircea), Ind. usoara, 1956, 3, № 5, 183—189 (рум.; рез. русс., нем.)

Приведены характеристики производимых в Румынии растительных дубильных экстрактов, отмечены их недостатки, указаны пути улучшения их качества и возможности расширения базы снабжения местными дубителями.

О. Матвеева

14070. **Проблемы и перспективы снабжения дубильными веществами. Зюссер** (Probleme şi perspective de aprovizionere a ţării cu materiale tanante. Süszer A.), Rev. chim., 1956, 7, № 5, 302—303 (рум.; рез. русс.)

Для обеспечения РНР местными дубильными материалами необходимо осуществление следующих мероприятий: 1) предотвращение потерь таннидов в процессе дубления добавлением до 15% синтетич. дубителя солутан, что даст экономию до 25% таннидов (для синтеза солутана применяют фенолы из неиспользуемых отходов); 2) расширение и реорганизация сбора дубильных материалов путем использования наряду с дубовой и еловой корами также коры ивы и введением обязательного сбора дубильных материалов для всех лесных участков; 3) использование еловых шишек в качестве дубильного сырья, что обеспечит 1/3 необходимого кол-ва таннидов; 4) внедрение синтетич. дубителей из отечественного сырья и хим. отходов.

Г. Маркус

14071. **Влияние дрожжей на пирогалловые танниды. Абади, Буаден** (Action des levures sur les tanins pyrogalliques. Abadie F., Boidin J.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1954, 16, № 11-12, 9—44 (франц.)

Изучено влияние на танниды (Т) 13 дрожжевых грибков разного рода, выделенных из дубильных р-ров. Испытывалось влияние на рост дрожжей конц-ии Т, галловой к-ты, пирогаллола и pH среды. Большинство изученных грибков не разрушает Т, а размножается за счет других в-в среды. Лишь два вида— *Saccharomyces strasburgensis* и *Pichia pseudopolymorpha*— оказались способными разрушать Т с выделением галловой к-ты и пирогаллола. С увеличением конц-ии Т уменьшалась степень их разрушения. При содержании 15% Т утилизация его дрожжами ясно выражена. При pH 4, обычно применяемом при дублении, дрожжи разрушают Т; более высокая активная кислотность замедляет влияние дрожжей на Т. Описан способ хроматографии на бумаге, примененный для колич. определения Т, галловой к-ты и пирогаллола в культуральных средах.

М. Плевако

14072. **Влияние хлорирования и последующего дехлорирования на дубящие свойства лигносульфонатов. Ньюком, Маршалл** (The effect of chlorination and subsequent dechlorination on the tanning properties of ligninsulphonates. Newcombe Alan G., Marshall H. Borden), Canad. J. Technol., 1955, 33, № 3, 152—160 (англ.)

Для исследования применяли сырой отработанный сульфитный щелок мягких варок древесины ели и бальзамина и высокомолекулярную фракцию сульфитного щелока, полученную диализом. Для снижения pH среды лигносульфонаты превращали в свободные лигносульфоновые к-ты при помощи катионообменной смолы, сернистая к-та удалялась анионообменной смолой. Хлорирование высокомолекулярной фракции вызывает интенсивное деметоксилирование и небольшое увеличение содержания фенольных гидроксилов. Последующий щел. гидролиз р-ром NaOH при 100° и pH 12,8 и 12 вызывает дальнейшее увеличение содержания фенольных гидроксилов. В результате этих двух обработок число ОН-групп увеличивается втрое (в расчете на звено C_9). Хлорирование улучшает дубящие свойства лигносульфонатов, в частности повышает т-ру сваривания выдубленной кожи. Последующий гидролиз приводит к дальнейшему улучшению дубящих свойств, за исключением повышения т-ры сваривания.

Л. Михеева

14073. **Получение и свойства желатины. Вильямс** (Elaboracion y propiedades de la gelatina. Williams A. E.), Industria y química, 1954, 16, № 4, 217—219, 245 (исп.)

Обзор методов получения, физ. и хим. свойств и областей применения желатины.

З. Бобырь

14074. **Изучение воспроизводимости определений вязкости желатиновых золей. Лаппас, Кинг** (A study of the reproducibility of viscosity determinations using gelatin sols. Lappas Lewis C., King Edgar P.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 3, 164—169 (англ.)

Для изучения воспроизводимости определения вязкости золей желатины (из костей, свиной и телячей шкуры) в нескольких лабораториях и различными аналитиками в пределах одной лаборатории произво-

дились определения вязкости одних и тех же образцов одинаковым способом до и после нагревания золей в течение 17 час при 60°. Установлено, что расхождение между анализами одного и того же аналитика составило в среднем 0,4%, между разными аналитиками 0,9—1,5% и 6—9% между лабораториями; последнее объясняется различным способом калиброирования пипеток для определения вязкости и режимом нагревания. Ю. Вендельштейн

14075. Производство казеина. Паттен (Lactic casein production and problems. Patten J. L.), J. Agric., 1956, 54, № 2, 65—69, 86 (англ.)

Дан анализ причин повышенной жирности, влажности, зольности, ненормального цвета и других дефектов казеина при существующем технологич. режиме. Разбирается вопрос об усовершенствовании технологии и снижении трудоемкости за счет освоения поточного процесса осаждения белка сывороткой повышенной кислотности, а также внедрения барабанных прессов непрерывного действия, конвейерной подачи белковой массы на пресс, с пресса в сушилку и готового продукта после охлаждения в камеру хранения. Г. Титов

14076. Определение морозостойкости пластических кож. Ордельт (Zjišťování mrazuvzdornosti plastických kůži. Ordelt Oldřich), Kožařství, 1956, 6, №2, 28—31; Chem. průmysl, 1956, 6, № 6, 240—243 (чеш.; рез. русс., англ.)

Разработана новая методика определения морозостойкости пластич. кож. (заменителей кожи), основанная на многократном сжатии и растяжении опытного образца при его охлаждении с применением спец. прибора. Морозостойкость выражается в кол-ве изгибов, после которого наступает повреждение слоев пластич. материала. Несмотря на значительные колебания в цифрах, получаемых при испытании одного и того же образца, общую оценку его морозостойкости можно признать правильной. Прибор пригоден для оценки продукции на з-дах, где отбор достаточного кол-ва образцов не вызывает затруднений. М. Люксембург

14077 К. Кожа и заменители кожи.. Штатер Перев. с нем. (Skóra i jej namiastki. Stather F. Tłum. z niem. Warszawa Wydawn. Przem. Lekkiego i Spożywcz., 1956. 118; 2 nlb. s., il., 16. 40 zł) (польск.)

14078 П. Способ закрепления таннидов в коже. Тассель, Пешмез (Procédé de fixation des tanins dans le cuir. Tassel Edmond, Pechmeze Jacques) [Cie Francaise de Marières Colorantes]. Франц. пат. 1085872, 8. 02. 55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 560 (франц.)]

Проводят дубление растительными или синтетич. таннидами с одновременной обработкой водн. р-ром органич. азотсодержащего соединения, которое осаждает танниды не непосредственно в водн. р-ре, а впоследствии. З. Лебедева

14079 П. Способ получения растворимых в воде смолообразных продуктов конденсации и их применение для дубления кожи и меха (Procédé de préparation de produits résineux de condensation solubles dans l'eau et son application au tannage des peaux et des fourrures.) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1082885, 3. 01. 55 (Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 595 (франц.)]

Органические сульфамиды совместно с оксосоединениями или в-вами, выделяющими оксосоединения, донденсируют с амидосоединениями, способными к конденсации, содержащими хотя бы одну аминогруппу, связанную с группами CO—, CS—, C(NH)— или CN— и имеющими атом H, способный к замещению. З. Лебедева

14080 П. Способ получения дубителя из сульфитного щелока и сульфитцеллюлозного экстракта. Бабель (Verfahren zur Herstellung von Gerbmitteln aus Sulfitablauge und Ligninextrakten. Babel Hermann). Пат. ФРГ 930341, 14.07.55

В изменение описанного в пат. ФРГ 898350 (РЖХим, 1956, 14849) способа получения дубителя из сульфитного щелока и сульфитцеллюлозного экстракта предложено после добавления железисто- или железосинеродистых солей выдерживать смесь в темноте в присутствии щелочи, а также добавлять к ней щел. промывные воды от промывки осадков. Пример: к 200 *г* сульфитного щелока, разб. 200 *мл* воды (pH 4,5), прибавляют р-р 4 *г* Na_2CO_3 и 40 *г* железистосинеродистого калия в 400 *мл* воды (pH 10) в затемненном помещении при взбалтывании и затем смесь выдерживают в течение 14 дней в сосуде, завернутом в светонепроницаемую бумагу. Выпадающий осадок промывают несколько раз содовым р-ром (pH 10) до обесцвечивания осадка. Сухой остаток смеси основного р-ра и промывных вод используется для дубления. 3 *кг* сухого остатка этой смеси растворяют в 24 *л* воды с добавлением 270 *мл* конц. муравьиной к-ты до pH 4 и отделением выпадающего осадка. П. Френкель

14081 П. Кожеподобные полиэфир-полиамиды и процесс их получения. Джейн, Кропа, Дей (Leather-like polyester -polyamides and process of producing same. Jayne David W., Jr, Kropa Edward L. Day Old.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 508735, 4.01.55

Указанные продукты получают при взаимодействии первичных моноалкилоламинов (I) ф-лы $HO—Y—NH_2$ (Y — 2-валентный, насыщ. алифатич. углеводородный радикал с неразветвленной цепью) с насыщ. дикарбоновой к-той (II), не образующей ангидрида при нагревании. и полифункциональным соединением (III), напр. многоатомным алифатич. спиртом с числом OH-групп не менее 3, алифатич. полиамином, с числом NH_2-групп не менее 3; и алифатич. аминоспиртом с числом OH-и NH_2- групп не менее 3, причем атом азота каждой NH_2-группы связан с атомом H. По одному из вариантов продукт взаимодействия I и II реагирует затем с III. Молярное отношение II к I от 1 : 0,6 до 1 : 1; II к III от 1 : 0,05 до 1 : 0,2 и II к I + III от 1 : 0,8 до 1 : 1,1. Применяется термореактивный высокоориентированный кристаллич. полимер. Аналогичный продукт получается при конденсации себациновой к-ты, моноэтаноламина и диэтаноламина в молярном соотношении 1 : 0,85 : 0,15. С. Басс

См. также: Изучение коллагена 3463Бх. Исслед. растительных белков 11898. Исслед. сывороточного альбумина 11946

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

14082 П. Способ получения гелей, применяемых для улучшения структуры почвы и обладающих физиологической активностью по отношению к растениям. Зейферт (Verfahren zur Herstellung von als Bodenverbesserungsmittel geeigneten pflanzenphysiologisch wirksamen Gelen. Seifert Ernst). Пат. ФРГ 940404, 15.03.56

Гели (I) получают осаждением золей одного или нескольких силикатов щел. металлов органич. к-тами или их солями с последующим обезвоживанием и высушиванием. Перед осаждением к золю добавляют полимеризат одной или нескольких органич. к-т. Для получения I могут применяться смеси силикатов Na и K и смеси органич. к-т или их солей. К I можно также

прибавлять карбонаты щел. или щел.-зем. металлов, напр. в виде природных минералов — мергелей и т. п.
И. Слоним

14083 П. **Состав для кондиционирования почвы.** Моррилл (Soil conditioning composition. Morrill Henry Leighton) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2717884, 13.09.55

Состав приготовляют из аммонийной соли сополимера изобутилена и малеиновой к-ты с примесью гликоля с общей формулой HO—R—OH, где R — алкиленовый и оксаалкиленовый радикалы с мол. в. 42 ÷ ÷ 116, а гидроксильные группы присоединены к несмежным углеродным атомам. В. Борисова

14084. П. **Получение электроизоляционных слоев на металле.** Гендерсон (Preparation for the production of electrical insulating layers on metal. Henderson Sydney G. [Colin Stewart Ltd]. Канад. пат. 509109, 11.01.55

Новые изделия — металлич. листы, покрытые слоем электроизоляции, получают, покрывая металл составом из тонкого порошка SiO_2 и связки — Na_2SiO_3, последний берется в кол-ве 5—20% от веса SiO_2.
В. Борисова

14085 П. **Способ покрытия сопротивления.** Литл (Resistor coating method. Lytle William O.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2724658, 22.11.55

Для нанесения на огнеупорный лист (Л) неоднородной прозрачной электропроводящей пленки Л нагревают до т-ры >205° (но ниже т-ры размягчения) и устанавливают его в плоскости, перпендикулярной направлению разбрызгивания пленкообразующего состава ПС), затем Л перемещают в той же плоскости через разбрызгиваемый ПС и удаляют, прежде чем толщина пленки превысит 800 $m\mu$. В. Шацкий

14086 П. **Изделия из неорганического изоляционного жаростойкого материла с электропроводящим слоем** (Articles consisting of inorganic, insulating, heat-resistant material comprising an electrically conductive layer) [Philips Electrical Industries, Ltd]. Англ. пат. 732566, 29.06.55

Изделия из неорганич. изоляционного жаростойкого материала, имеющего т. пл. или т. размягч. >300°, покрывают электропроводящим слоем из окислов Sn и P посредством нанесения (испарением, погружением или распылением на детали, нагреваемые затем при т-ре≥300°), гидролизуемой соли Sn (лучше $SnCl_4$), к которой добавлены 0,1—25 вес. % (относительно солей Sn) соединения P (PCl_3, $POCl_3$, PCl_5 и другие галогениды, NH_4-фосфат или эфиры P, напр. трикрезилфосфат). В качестве растворителя употребляются CCl_4, бензол или этилацетат; могут применяться водн. р-ры, содержащие HCl. Материал применяется для изготовления домашних нагревательных приборов (решеток для жарения); лабор. сосудов (колбы и ректификационные колонки); катодных трубок и окошек электроизмерительной аппаратуры для снятия статич. зарядов; электрич. сопротивлений и стеклянных пластин, способных нагреваться (особенно для смотровых окон). Покрытую поверхность можно защитить силиконовым лаком или, в случае обогреваемого окна, второй стеклянной пластинкой. Токоподводящие контакты можно изготовить путем испарения или вжигания металла в проводящий слой. В. Шацкий

См. также: Покрытия 12626

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

14087. **Вопросы подземной коррозии (Всес. совещание в Москве).** Томашов Н. Д., Щиголев П. В., Вестн. АН СССР, 1956, № 8, 108—110

14088. **Работы в области коррозии в исследовательском отделе Британских железных дорог.** Хэр (Corrosion work by British Railways Research Department. Hair W. S.), Corros. Technol., 1956, 3, № 1, 8—11 (англ.)

Работы отдела охватывают вопросы адгезии защитных красок, подготовки поверхности, нанесения металлич. покрытий распылением, применения Al-сплавов и пр. Приводится методика испытаний, по результатам которых можно дать оценку защитным покрытиям для различных эксплуатационных условий. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 60392. И. Левин

14089. **Вопросы экономики борьбы с коррозией.** Кейнс (Some economic aspects of corrosion. Keynes A.), Corros. Technol., 1956, 3, № 7, 226—227 (англ.)

Общие соображения по вопросам экономики в области борьбы с коррозией и основные положения для определения убытков, причиняемых коррозией.
В. Притула

14090. **Механизм электрохимической коррозии металлов в почве.** Томашов Н. Д., Михайловский Ю. Н., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 4, 668—671

В развитие представлений об электрохим. механизме почвенной коррозии указываются следующие характерные типы макрокоррозионных пар, возникновение которых часто определяет наиболее сильные разрушения подземных металлич. конструкций. 1. Макропары, обусловленные различной кислородной проницаемостью почв различной природы (глина, песок). 2. Макропары, связанные с местной неоднородностью почв. 3. Макропары, образующиеся в результате краевого эффекта диффузии O_2 в почве на краях конструкции. Обсуждены результаты модельных опытов, подтверждающих механизм возникновения коррозионных пар типов 1, 2 и 3. Подчеркивается превалирующая роль макропар в случае почвенной коррозии, приводящих к глубоким язвенным поражениям на участках с затрудненным доступом O_2. А. Шаталов

14091. **О соотношении между поляризационным и омическим сопротивлениями в локальных элементах, работающих под тонкими слоями электролитов.** Розенфельд И. Л., Павлуцкая Т. И., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 6, 1427—1428

С помощью спец. методики рассмотрены соотношения между омич., катодным и анодным поляризационным сопротивлениями для некоторых моделей коррозионных пар, работающих под пленками электролитов ($NaCl$, Na_2SO_4, H_2O) различной толщины (70—165 μ). Сделан вывод, что работа коррозионных макропар под тонкой пленкой электролита почти не зависит от омич. сопротивления. Высказано предположение, что этот вывод распространяется и на реальные коррозионные микроэлементы, работа которых протекает с анодно-катодным контролем. А. Шаталов

14092. **К вопросу об электрохимическом и коррозионном поведении железа в водных растворах электролитов. I. Электродный потенциал и скорость**

коррозии железа в водных растворах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Пурин Б. А., Лепинь Л. К., Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 5, 83—92 (рез. лат.)

На основании измерений электродных потенциалов E и скорости коррозии v Fe в р-рах хлоридов K, Na, Mg, Ca от 0,001 н. до конц-ии насыщ. р-ра рассмотрен механизм коррозии Fe в нейтр. солевом р-ре. Скорость катодной р-ции в стационарных условиях, как полагают авторы, задерживается в результате электрофореза колл. частичек γ-FeOOH к катодным участкам и блокировки последних. Положение и форма кривых для разных катионов мало различались, в соответствии с чем конц. зависимость E и v для всех взятых солевых р-ров выражалась одинаковыми кривыми. По мере увеличения конц-ии до 1,0 н. E принимает более отрицательные значения. При увеличении конц-ии выше 1,0 н. отрицательное значение E для Fe уменьшается. В то же время v сохраняет постоянное значение, а в конц. р-рах резко понижается. Авторы объясняют этот факт уменьшением растворимости O_2 и коллоидно-электрохим. эффектами. А. Шаталов

14093. Дискуссия по статье: Смельцер «Окисление металлов и сплавов». Дравникс. — Ответ автора (Discussion on «Principles applicable to oxidation and corrosion of metals and alloys» by W. W. Smeltzer. Dravnieks Andrew Authors reply), Corrosion, 1955, **11**, № 12, 69 (англ.)

Оксидная пленка на поверхности Al растет в результате диффузии ионов Al и электронов, которые взаимодействуют с кислородом на границе раздела окись/кислород; такому механизму отвечает тот факт, что скорость окисления Al не зависит от парц. давления кислорода и УФ-облучения. Поскольку заряд диффундирующего иона Al неизвестен, принято считать, что он диффундирует в виде обычного иона Al^{3+}. См. РЖХим, 1956, 41928. И. Левин

14094. Скорость образования пленок на металлах и сплавах. Чаттерджи (Rate of formation of film on metals and alloys. Chatterjee G. P.), S. Appl. Phyd., 1956, **26**, № 4, 363—365 (англ.)

Изучена закономерность роста окисной пленки при обычной т-ре на некоторых Cu-Zn и Cu-Mg-сплавах в зависимости от влажности воздуха и добавок к ним в качестве легирующих элементов Al и Mn. Показано, что 1) введение Al и Mn замедляет атмосферную коррозию обоих сплавов; 2) кривые роста пленок со временем изменяются от параболич. (без добавок) до логарифмич. (при наличии Al и Mn); 3) скорость роста окисной пленки на Cu-Mg-сплаве при влажности воздуха 65%, 22° и давл. 755 *мм* рт. ст. укладывается в следующее ур-ние: $x^{1/3} = k_1 \lg t + k_2$, где x — толщина пленки, t — время и k_1, k_2 — константы; а при влажности, приближающейся к 100%, пленка прогрессивно увеличивается, подчиняясь экспоненциальному закону. Колич. оценка некоторых эксперим. данных может быть дана, если 2 или более факторов, влияющих различно на развитие окисной пленки, будут рассматриваться одновременно. М. Голомбик

14095. Окисление железо-молибденовых и никель-молибденовых сплавов. Бреннер (Oxidation of iron-molybdenum and nickel-molybdenum alloys. Brenner S. S.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 1, 7—15 (англ.

При изучении поведения Fe-Mo и Ni-Mo-сплавов при высоких т-рах обнаружено, что сплав, содержащий, (в %): Cr 16, Ni 25 и Mo 6 при 900° и нормальном давлении, корродирует весьма интенсивно (50 *г* его в течение 24 час. полностью превращается в окисел). Это явление, названное «катастрофич. окислением», объясняется образованием MoO_3, который вследствие своей низкой т-ры плавления (795°) и большой летучести (давление паров 0,25 *атм* при 1000°) мешает образованию защитной пленки на сплаве. Приводятся механизм и результаты окисления бинарных Mo-содержащих сплавов, а также обсуждается роль больших добавок к сплаву Mo. Найдено, что Fe-Mo-сплавы, содержащие ат. % Mo 12,5 и Ni-Mo-сплавы 19,7 при 1000°, не образуют летучего MoO_3 и являются более устойчивыми в указанных условиях. Данные диффракции рентгеновских лучей и микрофотоснимки показали, что при благоприятных условиях окисления на Fe-Mo-сплаве образуются 3 слоя пленок: внешний слой Fe_2O_3; средний слой Fe_3O_4 и непосредственно прилегающий к сплаву слой, состоящий из смеси MoO_2 (внутри сплава) и однородной фазы двойного окисла $(Fe_xMo_y)O$, а на Ni-Mo-сплаве такими слоями являются NiO, $NiMoO_4$ и MoO_2. Последний в обоих случаях изолирует окисный слой от металла, мешая тем самым его самодиффузии в вакантные места кристаллич. решетки окисла. При более низких конц-иях Mo имеет место катастрофич. окисление сплавов. М. Голомбик

14096. Интенсивное окисление некоторых молибденсодержащих сплавов. Бреннер (Catastrophic oxidation of some molybdenum-containing alloys. Brenner S. S.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 1, 16—21 (англ.)

Изучен процесс окисления Fe-Mo-сплавов, содержащих Cr и Ni, которые будучи прибавлены в определенных границах конц-ий вызывают интенсивное окисление их, причем оказалось, что Cr в этих сплавах способствует еще более быстрому окислению, нежели Ni. Предлагается следующий механизм этого явления: обогащенная молибденом поверхность сплава (в начале окисления) благодаря трещинам, образующимся в окислах в процессе окисления и более свободному доступу (к сплаву) через них O_2, образует жидкий MoO_3, располагающийся на поверхности раздела сплав—окисел. Находящиеся в сплаве Fe и Cr (в качестве добавки) в контакте с MoO_3 окисляются за его счет до Fe_2O_3 и Cr_2O_3, растворяются в нем и снова переосаждаются на границе MoO_3— окисные слои. При этом залечивания трещин не происходит и сплав продолжает интенсивно окисляться. В Fe-Mo-сплавах с большим содержанием Ni такого агрессивного разрушения не наблюдается. Хотя образующийся окисел и имеет трещины, но сплав под ним настолько насыщен Ni, что образования жидкого MoO_3 не происходит и трещины залечиваются. Mo-Fe-Ni-Cr-сплав, содержащий 40% Ni и 20% Mo, является коррозионностойким и рекомендуется для промышленного применения. М. Голомбик

14097. Окисление хромокремнистых сталей в воздухе при высоких температурах. Орлова Г. М., Ипатьев В. В., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 6, 819—828

Изучение влияния добавки Si в кол-вах 1,43, 1,86 и 3,34% к 6%-ной Cr-стали на кинетику окисления в диапазоне 800—1200° показало, что кривые зависимости квадрата увеличения в весе от времени окисления состоят из двух прямолинейных участков: 1-й участок проходит через начало координат; угол наклона 1-го участка больше, чем 2-го. Чем выше т-ра и чем меньше содержание Si в стали, тем короче 1-й участок. При т-ре выше 1100° 1-й участок отсутствует и зависимость квадрат привеса — время превращается в прямую линию, проходящую через начало координат. Окисление всех изученных сталей при установившемся процессе подчиняется параболич. закону. Для всех испытанных сталей существует линейная зависимость между логарифмом константы скорости окисления и обратной величиной абс. т-ры. С увеличением содержания Si в стали кажущаяся энергия активации резко возрастает. Окалина на всех исследованных сталях состоит из наружного слоя (Fe_2O_3), среднего слоя (Fe_3O_4)

и внутреннего слоя, так называемого шпинельно-файялитового, содержащего $FeO \cdot Cr_2O_3$ и $2FeO \cdot SiO_2$. Вюститный слой в окалине не содержится. Весь Cr и Si находятся во внутреннем слое. Перелом на кривых квадрат привеса — время связан с изменением структуры окалины: увеличивается толщина слоя Fe_2O_3 за счет внутреннего и среднего слоев. И. Левин

14098. **Окисление металлического кобальта. Картер, Ричардсон** (Oxidation of cobalt metal. Carter R. E., Richardson F. D.), S. Metals., 1955, 7, № 2, sec. 2, 336—343 (англ.)

При помощи радиоактивной Pt установлено, что окисление Co происходит за счет диффузии его ионов через кристаллич. решетку окислов. Основные опыты окисления Co велись в чистом O_2 при 1148° и давлении 0,0055 — 1 *атм* и при 1000 и 1350° при 1 *атм*. Найдено совпадение между скоростью экспериментально полученной по самодиффузии Co и скоростью, подсчитанной согласно ур-нию Вагнера. Скорость окисления Co подчиняется параболич. закону и представляется следующим ур-нием: $W/A = K_p t^{1/2}$, где W — кол-во O_2 в *г*; A — воздух; K_p — константа, t — время. Изучена кинетика распределения изотопа Co при высоких т-рах в растущих окислах, но согласованности в данном вопросе с окислительной теорией Вагнера обнаружено не было. Были сделаны попытки измерить параметры кристаллич. решетки окиси Co в зависимости от состава и других факторов. М. Голомбик

14099. **Влияние термической обработки на сопротивление коррозии закаливаемых хромистых сталей с содержанием 13% Cr. Труман** (The effect of tempering treatment on the corrosion resistance of hardened 13% chromium steels. Truman J. E.), Corros. Technol., 1955, 2, № 8, 243—246 (англ.)

Исследования 3 марок нержавеющей стали с содержанием Cr 12—14% и C 0,05—0,3% в водопроводной воде и в 3%-ном р-ре NaCl показали, что отпуск >450° для стали с содержанием C в 0,23 и 0,29% приводит к уменьшению ее коррозионной стойкости (КС), достигая максимума при 500—550°, в то время как у стали с содержанием C в 0,06% понижение КС не наблюдается. Высокотемпературный отпуск (750°) восстанавливает КС высокоуглеродистой стали. Испытания в 3%-ном р-ре NaCl показали, что у всех 3 марок стали после отпуска>400° уменьшается КС, достигая максимума для стали с 0,06%C при 600—650°, а для высокоуглеродистых 500—550°. Понижение КС объясняется уменьшением содержания Cr в твердом р-ре, благодаря образованию карбидов Cr. Л. Курочкина

14100. **Влияние химического состава и термической обработки на структуру и коррозионную стойкость сталей марок 309 и 310 по номенклатуре Американского института чугуна и стали. Карни, Рознау** (Effects of chemical composition and heat treatment upon the microstructure and corrosion resistance of AISI types 309 and 310. Carney D. J., Rosenow E. R.), Trans. Amer. Soc. Metals, 1956, 48, 456—472. Discuss. 472—473 (англ.)

Исследованы строение и коррозионная стойкость 7 плавок стали марок 309 (25—12) и 2 плавок стали 310 (25—20). Стали отличались и по содержанию углерода (0,06 и 0,16%). В сталях марки 309 менялось также содержание азота (0,04—0,19%). Для исследования влияния δ-фазы одна малоуглеродистая плавка марки 309 имела пониженное содержание Ni и повышенное Cr. Исследовалось влияние 2 т-р нагрева: при одной имело место полное растворение карбидов, а при второй растворялась лишь половина карбидов. Скорости охлаждения с высоких т-р исследовались при охлаждении в воде и охлаждении со скоростями 720 и 165° в час. Коррозионные испытания производились как в кипящей 65%-ной HNO_3, так и в кипящем р-ре $CuSO_4$ и H_2SO_4. После медленного охлаждения с т-р нагрева наиболее высокой стойкостью обладала сталь марки 310, если в ее микроструктуре содержались беспорядочно распределенные частицы карбидов. Если же до нагрева в микроструктуре стали карбиды располагаются по границам зерен, сталь марки 310 после медленного охлаждения становится склонной к межкристаллитной коррозии. Сталь 309 с низким содержанием N показывала наиболее высокую стойкость в том случае, когда при нагреве растворялась лишь часть беспорядочно распределенных карбидов. При более высоком содержании N и малой скорости охлаждения преимущество низкой т-ры нагрева не сказывается. Если содержание C в стали высокое (0,16%), то содержание N не оказывало большого влияния на стойкость к межкристаллитной коррозии. Содержание δ-феррита в стали марки 309 в кол-ве 20% заметно повышает ее стойкость к межкристаллитной коррозии после медленного охлаждения с т-ры полного растворения карбидов. Наличие в структуре 20% δ-феррита привело к уменьшению кол-ва выделившихся карбидов. И. Левин

14101. **Борьба с коррозионным растрескиванием латунных коллекторов жидкого топлива. Шрейдер А. В.,** Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 7, 1044—1056

Исследование коррозионного растрескивания (КР) латунных коллекторов жидкого топлива, работающих под давлением, показало, что это разрушение происходит не под действием топлива, содержащего до 0,13% сульфидной S, а под действием загрязненного аммиаком воздуха. Защита от КР латуни (Л) в медноаммиачных средах кадмированием обусловлена сдвигом потенциала Л в отрицательном направлении; благодаря этому уменьшается склонность как к адсорбционному понижению прочности, так и к растворению Л на обнаженных от покрытия участках. Сравнение сопротивляемости КР латуни 68 и мельхиора (31,82% Ni) показало целесообразность замены в коллекторах латунных трубок мельхиоровыми. Стойкость мельхиора к КР можно объяснить существенным отличием склонности мельхиора, по сравнению с Л к адсорбционному понижению твердости, из-за разницы положений стационарных потенциалов мельхиора и Л в аммиачных средах по отношению к потенциалам нулевого заряда для этих сплавов. Высказаны соображения о целесообразности оценки склонности к КР по определению потери прочности образцами, частично разрушенными в результате коррозии под напряжением в среде паров аммиака. И. Левин

14102. **Основы коррозионного действия жидких металлов. Манли** (Fundamentals of liquid metal corrosion. Manly W. D.), Corrosion, 1956, 12, № 7, 46—52 (англ.)

В отличие от электрохим. коррозии твердых металлов их коррозия под действием жидких металлов (КЖМ) не сопровождается обменом электронов и ее можно понимать как растворение. Наиболее важным фактором КЖМ является т-ра, с увеличением которой растворимость и скорость диффузии возрастают. К числу существенных факторов КЖМ относится соотношение между корродирующей поверхностью и объемом жидкой фазы, чистота жидкого металла, скорость протекания процесса, состояние поверхности металла, некоторые характерные свойства твердого металла (наличие каких-либо примесей на границе зерен, присутствие второй фазы, внутренние напряжения, размеры зерен). Устанавливаются следующие типы КЖМ: 1) простое растворение; 2) образование сплава между твердым и жидким металлом; 3) межкристаллитная коррозия; 4) коррозия под действием примесей;

5) растворение, обусловленное наличием градиента т-ры; 6) растворение, обусловленное наличием градиента конц ии. Приведены характерные примеры КЖМ различных типов. А. Шаталов

14103. **Коррозионное и эрозионное действие кислых рудничных вод на металлы и сплавы для рудничных насосных установок и дренажных устройств. Аш, Диркс, Фeледь, Хастон, Кеннеди, Миллер, Розелла** (Corrosive and erosive effects of acid mine waters on metals and alloys for mine pumping equipment and drainage facilities. Anthraite region of Pennsylvania. Ash J. H., Dierks H. A., Felegy E. W., Huston K. M., Kennedy D. O., Miller P. S., Rosella J. J.), Bull. Bur. Mines, 1955, № 555, 1—46 (англ.)

С целью практич. подбора материалов, стойких по отношению к действию кислых рудничных вод угольных шахт, изучено поведение 25 различных металлов, применяемых для оборудования насосных установок и дренажных устройств, преимущественно в угольной пром-сти, в том числе нержавеющие Cr-Ni-стали нескольких марок, Pb-Sn-бронза, Al-бронза и Ti. Образцы в закаленном или отожженном состоянии испытывались в условиях покоя в отстойниках, питавшихся шахтной водой из нескольких угольных шахт. В другой серии опытов образцы испытывались в условиях вращения в агрессивной среде. Миним. pH шахтных вод составляло 2,9 ∼ 3,3. Продолжительность испытаний 30—150 дней. Нержавеющие стали марок 302, 303, 304, 410, 430, 446, армко, CE30, CF8M и Ti даже по истечении 150 дней не обнаружили видимых следов коррозии в обеих сериях опытов. Pb-Sn-бронзы показали значительно меньшую коррозионную стойкость. Отмечено вредное влияние увеличения % Pb. Скорость коррозии Al-бронзы имела такой же порядок, что и бронза с 15% Pb. Сделан вывод, что полное предотвращение коррозии нержавеющих сталей в указанных условиях достигается при содержании ⩾11—12% Cr. В опытах с вращающимися образцами, несмотря на наличие знакопеременных внутренних напряжений, не было обнаружено изломов вследствие коррозионной усталости. На основании проведенных исследований коррозионной стойкости даны некоторые рекомендации для выбора наиболее подходящих конструкционных материалов. А. Шаталов

14104. **Кислотостойкость высокохромистых нержавеющих сталей. Тагая, Иса** (The acid resisting property of high chromium stainless steels. Tagaya Masayoshi, Isa Shigeteru), Technol. Repts Osaka Univ., 1955, 5, № 163—187, 433—410 (англ.)

Исследовалась коррозионная стойкость (КС) 6 плавок нержавеющих сталей с содержанием 20—27% Cr, 5 и 11% Ni, 1—1,5% Mo и 1—1,5% Cu в кипящей 5%-ной H_2SO_4 в зависимости от характера обработки сталей в области т-р 700—1100°. Структура стали, содержащей (в %): Cr 27, Ni 10, Cu 1,5, и Mo 1,5, состоит из двух фаз: α и γ. Ее КС ниже, чем у стали, состоящей только из α-фазы или только из γ-фазы. Поэтому содержание Ni в сталях с таким высоким содержанием Cr не должно превышать 5%. КС стали с 27 % Cr и 10% Ni, не содержащей Cu и Mo, более чем в 100 раз меньше, чем у других сталей (содержавших 1—1,5% Cu и 1—1,5% Mo). При содержании в стали (в %): Ni 5, Mo 1 и Cu 1, для достижения высокой КС содержание Cr должно быть ⩾25%. Наличие в стали Mo, который значительно повышает КС стали, приводит в результате длительной выдержки стали при 800° к образованию σ-фазы. Наиболее высокой КС обладает сталь, содержащая (в %): Cr 27, Ni 5, Mo 1 и Cu 1. Обработка при 700° может вызвать снижение ее КС. Обработка при 1000—1100° улучшает эту КС. Сталь с 25% Cr обладает высокой КС после обработки при 700—900°, но КС понижается, если ее обработать при 1000—1100°. Очень хорошим замедлителем коррозии исследовавшихся сталей в кипящей 5%-ной H_2SO_4 является $K_2Cr_2O_7$, в кол-ве 0,005%. И. Левин

14105. **Конденсаторы, охлаждаемые морской водой. Долан** (Condensers cooled by sea water. Dolan E. D.), Petroleum, 1956, 19, № 6, 214—215 (англ.)

Указывается, что обычные стальные камеры конденсаторов или теплообменников, охлаждаемых морской водой, можно защитить от коррозии при небольших затратах путем сочетания трех мероприятий: покрытие фланцев, присоединяющих камеру к корпусу, цветным сплавом; нанесение на стальные детали покрытия среднего качества, возобновляемого при каждом осмотре аппарата; установка спец. анодов для катодной защиты металла в местах повреждения покрытия. А. Мамет

14106. **Проблемы коррозии на приморских заводах в Техасе. Часть I, II. Раст** (Corrosion problems on the Texas Gulf coast. Part I, II. Rust A. D.), Corros. Technol., 1956, 3, № 5, 134—137; № 6, 185—190 (англ.)

I. На основании опыта борьбы с атмосферной коррозией оборудования и системы водоснабжения двух приморских з-дов фирмы Доу в Техасе указывается, что основной причиной атмосферной коррозии является наличие солей в воздухе в связи с близостью моря, а также полутропич. климат и загрязненность атмосферы промышленными газами. Для защиты применяются краски и металлопокрытия. Перед окраской поверхность стальных конструкций опескоструивается или подвергается травлению и фосфатированию. В 1-м случае 1-й слой грунта наносится в тот же день, а во 2-м — окраска производится по возможности в теплую погоду после высыхания поверхности металла. Оцинкование производится методом горячего погружения при миним. кол-ве цинка 570 *г/м²*. В менее агрессивных районах такое покрытие служит 3—4 года; в более агрессивных районах оно служит грунтом под окраску, увеличивая срок службы последней на 25—50%. Приведены технико-экономич. данные для различных покрытий, в частности — 15%-ной силиконовой краски. Для предотвращения гниения деревянных конструкций применяется обработка р-ром пентахлорофенола в нефти под давлением. Применяется также пропитка креозотом.

II. При борьбе с морской коррозией, кроме битумных покрытий, применяются Mg-аноды (воздействие почвы), трубопроводы из пластмасс и покрытие «сараном» (при т-ре < 50°). Насосы изготовляются из оловянистой бронзы (10% Sn, 88% Cu, 2% Zn), K-монеля, S-монеля, а также из чугуна и стали с присадкой Ni. Сетки для первичной фильтрации морской воды гуммированы; применяется также фосфористая бронза и небольшие Mg-аноды. Сетки для вторичной фильтрации изготовлены из монель-металла. Для защиты насосов, теплообменников, конденсаторов, морских судов и наружной поверхности трубопроводов широко применяется защита Mg-анодами, в частности «гальвомаг» (сплав чистого Mg с Mn). В конденсаторах применяются трубки из Al-латуни, трубные доски из мунц-металла и Mg-аноды для защиты водяных камер. А. Мамет

14107. **К статье Дьенеш-Холло, Куровский «Исследование коррозии парогенерирующих труб прямоточных котлов». Мошо** ((Hozzászólás a «Kényszerkeringésű egycsöves kazánok algözölögtető csövei korróziójának vizsgálgáta» c. cikkhez. Moső Dezső), Magyar energiagazd., 1955, 8, № 3, 105—107; 107—110 (венг.)

Указывается, что причиной коррозии пароотводных труб однотрубных котлов является повреждение защитного слоя Fe_3O_4 на внутренней поверхности труб. По мнению автора, перегрев и колебания т-ры не являются первостепенными и единственными причинами коррозии, а лишь способствуют ей. Основное влияние на коррозию оказывает более высокое содержание, чем это положено по норме, кислорода в питательной воде. Для устранения коррозии следует снизить кол-во кислорода, растворенного в питательной воде, что легко выполнимо путем ее деаэрации См. РЖХим, 1956, 8717, 53224. Б. П.

14108. **Коррозия в системах канализации.** Стоуэлл (Corrosion in sewage works. Stowell Edwin R.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 3, 328—330 (англ.)

Приведен ряд примеров коррозионных повреждений в канализационных системах. Так, износу цепей шламовых скребков часто способствует коррозия металла. Описаны явления графитизации чугунных трубопроводов и обесцинкования латунных деталей, а также перечислены другие виды коррозии. Перечислены основные факторы коррозии (наличие влаги и кислорода, низкое значение pH и т. д.). Отмечено положительное влияние вентиляции для предотвращения конденсации влаги. А. Мамет

14109. **Нефть и коррозия при высокой температуре.** Кеннеди (Oil and corrosion at high temperature. Kennedy S. W.), Canad. Oil and Gas Inds, 1956, 9, № 5, 47—51 (англ.)

Указывается, что при переработке нефти наиболее часто встречающимися видами коррозии (К) при т-рах >122° являются окисление поверхности, питтингообразование, межкристаллитная К, К под напряжением, коррозионная усталость. Разобраны некоторые способы защиты от К: легирование, поверхностная обработка (алитирование, керамич. покрытия). Наиболее опасными коррозионными агентами являются H_2S, SO_2, HCl, H_2SO_4 и нафтеновые к-ты как в жидкой, так и в газообразной фазах. Рассматриваются типичные случаи К в результате воздействия этих сред на конструкционные материалы. Описаны случаи К, встречающиеся при использовании в качестве топлива нефтяных остатков, содержащих V_2O_5, а также описаны способы борьбы с этим видом К. Р. Альтровский

14110. **Сравнительный анализ результатов измерений глубины коррозии целлюлозоварочных котлов.** Ангар, Кейвуд (Comparative analysis of digester corrosion measurements. Ungar A., Caywood T. E.), Tappi, 1954, 37, № 5, 177—190 (англ.)

Обработаны данные измерений глубины коррозии в отношении 198 варочных котлов сульфатцеллюлозного произ-ва с учетом их конструкции и эксплуатационных условий. Данные показывают, что в котлах, установленных после 1940 г. и изготовленных из обычных сталей невысокой и средней прочности, коррозия происходит быстрее, чем в котлах более раннего изготовления. Приводятся некоторые данные о преимуществах внутренней облицовки котлов сплавом инконель или нержавеющей сталью марки 410. И. Левин

14111. **Новые способы обработки и защиты поверхности металлов.** Фрейтаг (Neue Wege der Oberflächentechnik, Freitag Rudolf), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, 89, № 5, 96—98 (нем.)

Краткое описание новых методов очистки металлов от ржавчины (применение ацетилено-кислородного пламени, обезжиривание нагреванием в ИК-лучах, обезжиривание с использованием ультразвука). Рассматривается метод горячего напыления пластмассами типа полиэтиленов в виде порошка, пропускаемого через пламя газовой горелки; горячие частицы смолы осаждаются на предварительно подогретую до 200—300° поверхность металла, образуя сплошное покрытие. Мелкие детали сложной конфигурации покрывают способом погружения. М. Серебрякова

14112. **Сравнение очистки двухфазными очистителями и щелочными солями.** Осипов, Пайн, Снелл, Снелл (Comparative cleaning by diphase cleaners and alkaline salts. Osipov Lloyd, Pine Herbert, Snell Cornelia T., Snell Foster Dee), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 4, 845—847 (англ.)

Сопоставлялась эффективность очистки в р-рах метасиликата Na, тринатрийфосфата, углекислого Na, бикарбоната Na, очистка в бинарных смесях, содержащих равные вес. кол-ва метасиликата натрия и тринатрийфосфата, карбоната Na и тринатрийфосфата, и в двухфазном очистителе, содержащем (в вес. %): уайт-спирит 67, сосновое масло 22,5, олеиновую к-ту 5,4, триэтаноламин 3,6, бутилцеллозолов 1,5, а также воду, образующую 2-ю фазу. На предварительно обезжиренные стальные пластинки, изготовленные из стали SAE 1010, наносилось 150 *мг* смеси минер. масла, петролатума, сажи, стеариновой, олеиновой и лауриновой к-т, взятых в 6 различных соотношениях. Испытания производились путем переменного погружения и выгружения пластинок в р-ры и из р-ров для очистки со скоростью 36 циклов в мин. Степень очистки, выраженная в процентах, устанавливалась по весу. При т-ре 25° и продолжительности очистки 3 мин. 2%-ные щел. р-ры оказались неэффективными. В двухфазном очистителе удалялось от ~74 до 88% загрязнений. При т-ре 50° и продолжительности очистки 1 мин. все щел. р-ры оказывали примерно одинаковое действие, но загрязнения, не содержащие свободные жирные к-ты, удалялись относительно плохо как в щел. р-рах, так и в двухфазном очистителе. По сравнению со стеариновой и лауриновой к-тами при наличии в загрязнениях олеиновой к-ты очистка стали протекала более легко. Это различие в эффективности очистки не наблюдалось при применении двухфазного очистителя. Как при т-ре 50°, так и 75° двухфазный очиститель обладал большей эффективностью, чем щел. р-ры, действие которых заметно улучшалось по мере повышения т-ры. pH щел. р-ров не оказывал существенного влияния на скорость очистки стали. Е. Зарецкий

14113. **Применение электролитически оцинкованной тонколистовой стали.** Вик (Die Verwendung elektrolytischverzinkter Bleche im Feinblechabau. Wick K.), Metalloberfläche, 1956, 10, № 5, 154—155 (нем.)

Цинкор (Ц) — тонколистовя сталь, покрытая электролитич. Zn с последующим фосфатированием и хроматированием. Раскроенные заготовки и готовые детали из Ц могут долго храниться без дополнительной временной защиты, так как Zn анодно защищает оголенные участки. Обладая гладкой и чистой поверхностью, детали из Ц могут подвергаться лакировке и окраске без предварительного обезжиривания. Лаковое покрытие на Ц обладает хорошей сцепляемостью, высоким блеском и долговечностью. Перечисленные преимущества оправдывают широкое применение Ц вместо обычной стали, несмотря на ее более высокую стоимость в холодильной технике, для кухонной мебели, стиральных машин, нагревателей, в радио- и автомобильной пром-стях и т. д. Я. Матлис

14114. **Сталь, покрытая никелем и монель-металлом, в химическом машиностроении.** Брадбери (Nickel- and monel-clad steel in the chemical engineering industry. Bradbury E. J.), Metalen, 1955, 10, № 2, 15—21 (англ.; рез. голл.)

Описаны термич. свойства и прочность на разрыв Ni и монель-металла, применяемых в качестве защитных покрытий на стали. Оказалось, что по термич. свойствам эти металлы не уступают углеродистой стали,

а по прочности на разрыв первое место занимает монель-металл, а затем следуют обычная мягкая сталь и, наконец, Ni. Приводятся эксперим. данные коррозии этих металлов в пресной и морской воде, а также в минер. к-тах, щелочах, кислых, основных и нейтр. солях и других при различных конц-иях и т-ре р-ров. М. Голомбик

14115. Диффузионное покрытие при помощи галогенидов металлов. Дженкинс (Diffusion coating with metallic halides. Jenkins I.), Prod. Finish., 1955, 8, № 9, 61—67 (англ.)

При диффузионном покрытии металлами зависимость константы равновесия K_T р-ции от т-ры Т выражается ур-нием $K_T = Ae^{QV}/RT$, где Q_v — теплота, адсорбируемая в процессе 1 *г-молем* при постоянном объеме, R — газовая постоянная, A — парц. давление газа. Механизм р-ции взаимодействия паров хлорида металла с покрываемым металлом может быть установлен при помощи кривых, показывающих зависимость свободной энергии образования хлоридов от т-ры р-ции. Расчет показывает, что при 1000° хромирование железа в газообразном $CrCl_3$ сопровождается восстановлением ~1% $CrCl_3$ до металла. Исследование возможности каталитич. восстановления хлоридов металлов водородом показывает, что при 1000° равновесные конц-ии HCl и H_2 равны соответственно ~9 и 91%, что указывает на положительное влияние высокой конц-ии H_2 на скорость р-ции восстановления. Образующийся в активной форме металл диффундирует в покрываемое изделие. Путем введения углеводородов в смесь, содержащую хлорид металла и водород, удается получить комплексное покрытие, представляющее собой твердый TiC, образующийся по р-ции: $TiCl_4 + H_2 + C_xH_y \rightleftarrows TiC + HCl + CH$. Для покрытия нитридом Zr в смесь хлористого Zr и водорода вводят азот. С целью получения покрытий из SiO_2 к $SiCl_4$ добавляют CO_2 и H_2. Нанесение Ni осуществляют путем разложения $Ni(CO)_4$ при т-ре 180° на никель и закись Ni. Осаждение TiB протекает по следующей р-ции: $TiCl_4 + BCl_3 + H_2 \rightleftarrows TiB + HCl$. Е. Зарецкий

14116. Регулирование температуры увеличивает срок службы ванны для горячего цинкования. Имхофф (Temperature control key to longer pot life. Imhoff W. G.), Iron Age, 1955, 175, № 3, 92—94 (англ.)

Опыт эксплуатации показывает, что значительное разрушение ванн под воздействием расплавленного Zn начинается при т-ре, превышающей 480°. В результате исследования, проведенного с листовым холоднокатанным Fe при разных т-рах, установлено, что до 455° Fe практически не растворяется в Zn. При т-ре ~455—480° скорость разрушения Fe с повышением т-ры очень слабо возрастает. Кол-во Fe, растворяющегося в Zn за 6 час., в интервале т-р 480—510° возрастает в 10 раз, достигая значения, равного ~ 1,005 *г*. При т-рах 510—595° происходит рекристаллизация сплава Fe-Zn, причем ромбоэдрич. решетка гексагональной системы кристаллитов Fe-Zn перестраивается в пирамиду первого порядка. Этим обстоятельством объясняется наступающее уменьшение скорости растворения Fe в Zn. При повышении т-ры Zn-ванны от 595 до 705° скорость перехода Fe в Zn снова возрастает, что обусловливается образованием шестигранных кристаллов сплава Fe-Zn. Е. Зарецкий

14117. Окраска судов. Банфилд (The painting of ships. Banfield T. A.), Corros. Technol., 1955, 2, № 10, 302—306, 316 (англ.)

В подготовку поверхности под окраску входят кислотное травление, механич. обработка и др. Исследования показали, что для подводных поверхностей лучшую адгезию дают шероховатые поверхности, слегка покрытые ржавчиной. Успешно применяется праймер, состоящий из р-ра поливинилбутираловой смолы, пигментированного хроматом Zn, хромата Pb или фосфата Cr с добавлением фосфорной к-ты. Такая грунтовка дает после нанесения тонкую пленку фосфата на поверхности металла. Для грунтовки надводных конструкций применяются алкидные или фенольные смолы с добавками хромата Zn. Для подводных конструкций не годятся обычные атмосферные грунтовки, напр. Pb_3O_4, который размягчается под действием морской воды. Стандартной грунтовкой для английских судов в настоящее время является состав адмар 173. Покровная краска для надводных конструкций должна быть быстросохнущей. Обычно применяются алкидные или сильно полимеризованные глянцевые краски. Для подводных частей судна покровная краска должна применяться вместе с антиобрастающей. Обычными противообрастающими в-вами являются CuO и AgO. Состав покровных красок зависит от условий эксплуатации и условий нанесения (в доке и на судостроительной площадке). В. Притула

14118. Замедлители коррозии в нефтеперерабатывающей промышленности.— (Corrosion inhibitors in petroleum refinery service.—), Corros. Technol. 1955, 2, № 11, 343—347 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 36424.

14119. Борьба с разрушением стали, алюминия и магния, подвергающихся периодическому воздействию солевых растворов, с помощью замедлителей коррозии. Бест, Мак-Гру (Inhibiting corrosion of steel, aluminum and magnesium intermitently exposed to brines. Best George E., McGrew John W.), Corrosion, 1956, 12, № 6, 42—48 (англ.)

Исследовалось защитное действие добавок Na_2CrO_4 и $Na_2Cr_2O_7$ на корозию стали 1020, Al и его сплавов марок 2S (⩾99,0% Al), 3S (1,2% Mn), 24 S (4,5% Cu, 1,5% Mg, 0,6% Mn), 75S (5,5% Zn, 2,5% Mg, 1,5% Cu, 0,3% Cr и 0,2% Mn), а также Mg-сплавов FS-1 (3% Al, 1% Zn, 0,3% Mn) и R (9% Al, 0,7% Zn и 0,2% Mn), в условиях периодич. погружениях образцов в р-ры NaCl и $CaCl_2$ конц-ий: 1; 2,5; 5; 10 и 25%. Испытания продолжались 15 дней. Из исследованных р-ров максим.скорость коррозии(СК) стали 1020 была при конц-ии 2,5%. При этой конц-ии в р-ре $CaCl_2$ СК была более интенсивной, чем в р-ре NaCl. С повышением конц-ии коррозионная активность р-ров $CaCl_2$ снижается быстрее, чем активность р-ров NaCl. При конц-ии 10 и 25% СК в р-рах NaCl больше, чем в р-рах $CaCl_2$. Добавка 1% Na_2CrO_4 к солевым р-рам значительно уменьшает СК стали. Добавка $Na_2Cr_2O_7$ менее эффективна. Al марки 2S и сплав 3S в р-рах NaCl обладают высокой коррозионной стойкостью. Сплав 75 S корродирует медленно (в 10 раз медленнее, чем сталь); СК Mg-сплавов с повышением конц-ии р-ра растет. Р-ры $CaCl_2$ для этих сплавов более активны, чем р-ры NaCl. Сплав R менее стоек, чем FS-1. Добавкой в р-р 0,5% Na_2CrO_4 достигается почти полная защита Mg-сплавов от коррозии. И. Левин

14120. Борьба с коррозией оборудования для переработки нефти. Фаррар (Here's what they're doing to stop that costly corrosion in refining equipment. Farrar Gerald L.), Oil and Gas J., 1955, 54, № 5, 120, 123 (англ.)

Указывается, что доступ воздуха препятствует проникновению водорода в сталь и связанному с этим образованию водородных пузырей. В результате р-ции кислорода с ионом HS^- образуется элементарная S, которая взаимодействует с сульфидным ионом и образует покрытие из полисульфидных ионов, непроницаемое для водорода. Наличие цианистых соединений приводит к превращению полисульфида в тиоцианат. Для уменьшения возможности образования цианида жела-

тельно иметь в системе избыток воздуха. Однако при слишком большом избытке воздуха и происходит проникновение водорода. Образование NH_4CNS в значительных конц-иях, в присутствии кислорода или полисульфида, при повышенных т-рах может привести к сильной коррозии аппаратуры из углеродистой стали. Если же NH_4CN содержится в кол-вах, не превышающих 10%, а pH р-ра поддерживается $>$7,8, то скорость коррозии очень мала даже при 88° И. Левин

14121. **Опыт борьбы с коррозией свайных сооружений.** Джонсон (Integration of corrosion control in rier substructures. Johnson Carl R.), Corrosion, 1956, 12, № 4, 19—22 (англ.)

Описан опыт катодной защиты свайных сооружений в Нью-Йоркском порту с применением графитовых анодов. Предусмотрена сигнальная система, которая предупреждает о снижении тока ниже установленной нормы. Защитный потенциал составлял —0,8 *в* по отношению к хлорсеребряному электроду. Осуществлен замер потенциалов в различных зонах свай. Коррозионные разрушения для незащищенных свай имеют место в основном в результате дифференциальной аэрации, на что указывает более положительное значение потенциала верхних зон по отношению к нижним, расположенным в зоне меньшей аэрации. Это явление устраняется применением катодной защиты. Эксплуатация сооружений показала, что применение катодной защиты полностью исключало коррозию свай как в летних, так и в зимних условиях.

Р. Альтовский

14122. **Борьба с коррозией городских подземных сооружений.** Миллер (Corrosion mitigation in a metropolitan area. Miller M. C.), Corrosion, 1956, 12, № 5, 67—73 (англ.)

Описана катодная защита подземных городских сооружений в г. Майами, не имеющем трамвайных линий. Необходимость применения катодной защиты с наложенным током поставила вопрос о комплексной защите всех подземных сооружений. По почвенным условиям было решено устанавливать заземления в прилегающем к городу заливе и реке. Это потребовало соединительных кабелей значительной длины. На основании имевшегося опыта без предварительных испытаний была запроектирована установка 10 выпрямителей с выходом тока из каждого в 50 *а*. Наиболее полную защиту получили силовые, телефонные и телеграфные кабели города, в то время как газопроводная и водопроводная системы получили лишь частичную защиту, поскольку на них еще не было заметных проявлений коррозии. Для установления эффективности защиты после установки выпрямителей производились измерения потенциалов подземных линий по отношению к окружающей земле как при включенной, так и при выключенной защите. В результате измерений было признано необходимым установить ряд взаимных соединений между силовыми кабелями и кабелями связи главным образом вблизи мест присоединения отсасывающих фидеров. В качестве критерия достаточности защитных условий было принято изменение потенциала в отрицательную сторону на 0,2 *в* вблизи пунктов присоединения обратных проводов и на 0,1 *в* в наиболее удаленных участках. На отдельных участках защитных условий удалось добиться только после устройства взаимных соединений и регулировки установленных сопротивлений. Новые высоковольтные кабели были защищены поверх Pb-оболочки пластмассовой или неопреновой изоляцией. Низковольтные и распределительные кабели были изолированы главным образом резиной или пластмассой. Указывается, что комплексная система подземных городских сооружений оказалась настолько успешной, что нашла себе применение и в ряде других городов.

В. Притула

14123. **Новейшие тенденции в применении катодной защиты в Англии.** Пауэлл (Recent trends in the use of cathodic protection in the United Kingdom. Powell H. M.), Corros. Prevent. and Control., 1956, 3, № 3, 34 (англ.)

В Англии учрежден национальный координационный комитет по катодной защите (КЗ). Комитет устанавливает условия выполнения и эксплуатации КЗ, имея в виду, главным образом, возможное опасное влияние КЗ на соседние металлич. сооружения. Разработаны упрощенные методы расчета и проектирования, а также определены необходимые материалы и оборудование. В последнее время применяются гальванич. аноды из Zn высокой чистоты, что обеспечивает большой выход тока из них. Для систем с наложенным током разработаны Fe-Si-аноды. Улучшены конструкции выпрямителей для питания, в частности, используются полупроводники для выпрямляющих элементов, напр. Ge и Si. Сравнительно с прежними новые источники тока более эффективны. В. Притула

14124. **Защита от коррозии.** Васильев (Предпазване от корозията. Василев Д.), Транспортно дело, 1955, 7, № 6, 26—30 (болг.)

Лучшим анодом при катодной защите Fe является Mg, потенциал которого в морской воде среднего состава — 1,55 *в*. Особенно эффективным анодом является Mg-сплав состава (в %): Al 5,3—6,7 Mn до 0,15, Ni до 0,003, Fe до 0,005, Zn 2,3—3,5, Si 0,3, Cu до 0,05. Защита Mg-анодами применяется для подземных трубопроводов (увеличиваат капиталовложения на 3%, но снижает расход труб в эксплуатации на 60—70%), паровых котлов и особенно корпусов судов и портовых сооружений; Mg может защищать не только Fe, но и бронзу, Zn и Cu. З. Бобырь

14125. **Испытание на коррозию в туманной камере. Сообщение III. О влиянии формы образца.** Бьянки, Гандольфи (Ricerche sulle prove di corrosione in nebbia salina. Nota III. Sull'effetto di forma dei campioni. Bianchi G., Gandolfi U.), Metallurgia ital., 1955, 47, № 12, 551—554 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Исследовано влияние формы Zn-образца на коррозию при испытании в туманной камере в условиях воздействия брызг NaCl. Подчеркнуто, что такое же явление будет иметь место с Fe-образцами. Этого можно избежать, если проводить испытания с р-ром цитрата Na с добавкой 3% NaCl. Описана камера для проведения опытов. Сообщение II см. Metallurgia ital, 1952, 44, 330. Н. Сурков

14126. **Дискуссия по статье: Флорной «Предварительное определение свойств защитных покрытий». Кавиноки.— Ответ автора** (Preliminary evaluation of protective coating systems (topic of the month) by R. W. Flournoy. Questions. Kavinoky R. B. Author's reply), Corrosion, 1956, 12, № 6, 61 (англ.)

Измерения электросопротивления в электролитич. цепи, в которой одним из проводников является образец с защитным покрытием с высокими диэлектрич. свойствами, показывают, что этим способом можно установить качество покрытия, если измерения производить после 1-минутного, 24- и 48-часового пребывания образца в р-ре. Подготовка поверхности металла под покрытие оказывает влияние на качество покрытия. Предпочтительно производить измерения при низких напряжениях. См. РЖХим, 1956, 14945. И. Левин

14127 К. **Защита строительных конструкций от коррозии.** Григорьев П. Н., Дороненков И. М. М., Госхимиздат, 1955, 360 стр., илл., 12 р. 40 к.

14128 Д. Сопротивление пограничного слоя, электродный потенциал и коррозия алюминия в растворах сульфатов и хлоридов алюминия и калия. Балодис Ю. Р. Автореф. дисс. канд. хим. н., Латв. ун-т, Рига, 1956

14129 Д. О влиянии некоторых добавок на коррозию железа и цинка в кислых средах. Петренко А. Т. Автореф. дисс. канд. хим. н., Новочеркас. политехн. ин-т, Новочеркасск, 1956

14130 Д. Исследование электрохимического и коррозионного поведения алюминия и его сплавов в условиях атмосферной коррозии. Луконина Т. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1956

См. также: Теоретич. вопр.: пассивирование железа 11368; применение полярографии при изучении коррозии 11369. Защита от коррозии: покрытия из пластмасс 13468; кислотостойкие пластмассы 13483

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

14131. Протекание жидкостей или газов сквозь неподвижный слой твердых частиц. Сундарам, Венкатесварлу (Fluid flow through fixed beds. Sundaram P. S., Venkateswarlu D.), Research, 1956, **9**, № 4, S18 (англ.)

Путем преобразввания ур-ния Лева (Leva M., Chem. Engng, 1949, **55**, 115) получено ур-ние, выражающее безразмерный комплекс $f_m Re_m^2$ (f_m — модифицированный коэфф. трения, Re_m — модифицированный критерий Рейнольдса) как функцию от диаметра частиц, пористости слоя, разности давлений и других параметров. В соответствии с полученным ур-нием для частиц с ровной, шероховатой и сильно шероховатой поверхностью построены 3 кривые в координатах $f_m Re_m^2$ — Re_m. Кривые дают возможность по вычисленному значению $f_m Re_m^2$ определить Re_m и затем найти весовую скорость газа. В. Реутский

14132. Определение характера потока вблизи поверхности раздела жидкость—твердая фаза. Бретшнайдер, Лесневич (Określenie charakteru przepływu w pobliżu granicy płyn — faza stała (Komunikat wstępny). Bretsznajder S., Leśniewicz L.), Przem. chem., 1956, **12**, № 6, 315 (польск.)

Разработан и подвергнут эксперим. проверке метод определения величины Re, основанный на зависимости скорости проникновения в-ва из потока жидкости к поверхности твердой фазы — от характера потока. Был использован фотометрич. метод, который состоит в затемнении светочувствительной бумаги (напр., применяемой для светокопий чертежей) диффундирующим из потока (воздух + 10% аммиака) хим. реагентом с последующим измерением силы отраженного света от затемненной и незатемненной бумаги. Опытами, проводимыми в изотермич. условиях при т-ре 18°, найдено, что в области ламинарных или промежуточных потоков (Re = 400 ÷ 3040) степень затемнения D связана с Re отношением: $D = 0{,}044\ Re^{0,294}$. Для области турбулентных потоков (Re = 5240 ÷ 11 140) найдено, что D не зависит от Re; это явление пока не имеет объяснения. Ю. Скорецкий

14133. Удерживающая способность колонн со смоченными стенками. Камэи, Оиси (Hold-up in a wetted wall tower. Kamei Saburo, Oishi Jun), Met. Fac. Engng, Kyoto Univ, 1956, **18**, № 1, 1—12 (англ.)

Исследовалась удерживающая способность колонн со смоченными стенками на системах воздух — вода или водн. р-ры мыла или клея. Уд. вес. ρ, вязкость μ и поверхностное натяжение σ жидкости изменялись соответственно 1 — 1,26 *г/см³*; 0,011 — 0,562 *пуаз*; 33,3 — 77,9 *дн/см*. Расход жидкости на единицу длины смоченной поверхности L изменялся 0,06 — 4,4 *г/см сек*, что соответствовало изменению $Re = 4L/\mu$ от 4 до 16 700. Опыты проводились на стеклянных трубах 7 различных размеров: высота 2,5 *м* и диаметр $d = 1{,}9 \div 4{,}9$ *см*; высота 1 *м* и $d = 3 \div 5{,}1$ *см*. Кол-во жидкости, удерживающейся в колонне, определялось взвешиванием. Опытные данные сопоставлены с теорией Нуссельта. При малых числах Re зависимость между вычисленными по опытным данным величинами $B(1 - 2B/d)^{1/3}$ (B — толщина пленки жидкости) и Re согласуется с теорией Нуссельта при любых значениях σ. При увеличении Re эксперим. точки отклоняются от теоретич. зависимости в связи с образованием волн на поверхности; происходит переход к псевдоламинарному режиму. Крит. значение $(Re)_{кр_1}$, соответствующее этому переходу, выражается ур-нием $(Re)_{кр_1} = 1{,}63 \cdot 10^7 \sigma^{-3,43} (\rho/\mu)^{0,398}$. При дальнейшем увеличении Re происходит переход к турбулентному режиму. Крит. значение критерия $(Re)_{кр_2}$, соответствующее этому переходу, значительно изменяется с изменением σ. Однако зависимость между $(Re)_{кр_2}$ и σ проявляется нечетко. Для жидкостей со средними значениями σ величина $(Re)_{кр_2}$ лежит между 2000 и 4500. Толщина пленки жидкости в области псевдоламинарного режима определяется ур-нием: $B(1 - 2B/d)^{1/3} = B_{Nu}(1 - 2B_{Nu}/d)^{1/3} (1 - 5{,}8 \cdot 10^{-6} \sigma^{2,38} \rho^{0,1} \mu^{-0,1}) \times Re^{8 \cdot 10^{-5} \sigma^2}$, где B_{Nu} — толщина пленки жидкости, вычисленная по теории Нуссельта. В области турбулентного режима для жидкостей с $\mu < 0{,}03$ *пуаза*; $B(1 - 2B/d)^{1/3} = 0{,}0140(\mu/\rho)^{0,68} Re^{0,578}$. Толщина пленки жидкости возрастает с увеличением скорости газа, по достижении крит. значения которой происходит обращение движения жидкости. Толщина пленки жидкости при этом $B = 1{,}59\ B_0$, B_0 — толщина пленки жидкости при скорости газа, равной нулю. В. Коган

14134. Исследования в области гидродинамики.— (Hydromechanics research. Current investigations of the B. H. R. A.—), Engineering, 1955, **180**, № 4683, 595—596 (англ.)

Обзор н.-и. работ, выполняемых Британским обществом гидромеханич. исследований (пневмотранспортировка угля по трубам, разделение неоднородных жидких систем, течение жидкостей в узких каналах и т. д.). Е. Бодров

14135. Применение циклонов и мультициклонов для очистки промышленных газов. Дэскэлеску (Ciclonul şi multiciclonul in epurarea gazelor industriale. Dăscălescu A.), Rev. chim., 1956, **7**, № 8, 452—458 (рум.; рез. русс., нем.)

Обзор. Библ. 14 назв. Г. Фонарева

14136. Улавливание твердых частиц из газов. Грам, Енсен (Kostbar røg. Gram Niels, Jensen A. Liisberg), Ingeniøren, 1956, **65**, № 26, 539—545 (дат.)

Описаны результаты эксплуатации 2 электрофильтров для очистки печных газов от Zn, Pb, Sn и Sb. Через несколько месяцев работы обнаружились изломы коронирующих электродов, изготовленных из аустенитной стали с добавкой 18,7% Cr и 12,1% Ni; в той части электродов, которая подвергалась растяжению, была обнаружена внутрикристаллич. коррозия, которую вызывал, по-видимому, Cl_2, содержавшийся в газах. Очистка газов при 80—90°, содержащих 1,5—3,0 *г/м*³ ZnO, осуществлялась шерстяными рукавными фильтрами при нагрузке фильтра 80 *м*³/*час м*². К. Герцфельд

14137. **Гидроциклон и его применение.** Нейлор (The hydrocyclone and its applications. Naylor T. R.), Brit. Chem. Engng, 1956, 1, № 1, 34—37 (англ.)

Обсуждаются общие вопросы работы гидроциклона (ГЦ) в различных областях хим. пром-сти. Разбираются параметры, влияющие на эффективность работы ГЦ: диаметр и сечение питательного патрубка, диаметр нижнего отверстия, высота цилиндрич. вихревой камеры, давление в питающей трубе, уд. вес суспензии и др. Приведена классификация ГЦ и обсуждены вопросы их обслуживания и контроля за их работой.

С. Крашенинников

14138. **Применение гидроциклонов для сепарации I. Принцип действия и значения основных факторов.** Беднарский (Hydrocyklony jako urządzenia rozdzielające. I. Zasada działąnia i ruch czynników w aparatach odśrodkowych. Bednarski S.), Przem. chem., 1956, 12, № 6, 303—309 (польск.)

Описаны принципы действия, схема устройства, теория работы и значение параметров гидроциклона (ГЦ) для сгущения суспензий твердых частиц в жидкости или разделения этих частиц на фракции по размеру и уд. весу. Дано сопоставление ГЦ с центрифугой, а также описание промежуточного между ними аппарата — «центриклона», представляющего собой усложненный 2-камерный ГЦ, снабженный во входной камере вращающимся от внешнего привода диском, сообщающим начальное ускорение суспендированным частицам. Детально охарактеризованы значение и взаимная зависимость параметров при работе ГЦ: а) распределение окружных скоростей потока и центробежных ускорений взвешенных частиц; б) диаграммы действия сил на частицу; в) границы раздела частиц разных размеров для шести диаметров ГЦ от 12 до 350 *мм*; г) влияние числа входных сопел на производительность и качество продукта; д) распределение изобар.

Ю. Скорецкий

14139. **Вопросы фильтрационной техники.** Видерхольд (Offene Fragen der Filtertechnik. Wiederhold Wilhelm), Gas und Wasserfach, 1954, 95, № 19/20, 658—664; № 22, 719—725 (нем.)

Описаны способы определения коэфф. фильтруемости (КФ) поверхностной воды при ее очистке на осветительных фильтрах. По 1-му способу, применимому к исследуемой воде (ИВ), содержащей относительно грубые загрязнения, на стандартном лабор. фильтре с фильтрующей перегородкой из спекшегося стеклянного порошка путем фильтрации чистой воды определяют возрастающее сопротивление прибора после каждой фильтрации равных порций ИВ. Величину КФ вычисляют по наклону прямой в координатах $\ln(H/H_0) - V$, где H — сопротивление фильтра после фильтрации очередной порции ИВ, H_0 — то же до фильтрации ИВ, V — объем отфильтрованной ИВ. По 2-му способу, применяемому к ИВ, содержащей тонкие загрязнения, КФ находят по данным фильтрации ИВ на мембранном фильтре с размерами пор 0,4—0,3 μ при постоянном разрежении ~700 *мм* рт. ст. и определения зависимости $V = f(t)$, где t — продолжительность фильтрации. Недостатком 1-го способа является невозможность задержать на фильтре мелкие частицы, а 2-го — нестабильность проницаемости фильтрующей перегородки. Описаны диаграммы в координатах высота слоя песка на фильтре x — статич. напор фильтруемой жидкости P, на которых по опытным данным нанесены семейства кривых $P = f(x)$ для различных значений t. Эти диаграммы позволяют судить о распределении загрязнений в порах фильтрующего слоя. Даны результаты опытов на полузаводской установке по исследованию изменения P от x и t. Установлено, что в зависимости от pH фильтруемой жидкости и характера содержащихся в ней загрязнений возможен как линейный, так и показательный вид функции $P = f(t)$ при $x = \text{const}$. Отмечено, что при значительном насыщении фильтрующего слоя загрязнениями в средних зонах этого слоя появляются области давления ниже атмосферного, вследствие чего из жидкости могут выделяться растворенные в ней газы. Рекомендовано оборудовать на крупных установках один фильтр приборами для измерения давления в различных зонах фильтрующего слоя.

Ламинарное движение жидкости при фильтрации сквозь слой шариков одинакового размера диам. 1—10 *мм* характеризуется числом $\mathrm{Re} < 10$, а турбулентное $\mathrm{Re} > 300$, причем коэфф. сопротивления ξ равен соответственно $2000\ \mathrm{Re}^{-1}$ и $94\ \mathrm{Re}^{-0,16}$. Уменьшение статич. давления в направлении движения жидкости $\Delta P = \xi(\gamma W^2/2g)(L/d_{\text{ш}})$, где γ — уд. вес жидкости, *г/см*³; W — скорость фильтрации, *см/сек*; g — ускорение силы тяжести, *см/сек*²; L — длина пористого слоя, *см*; $d_{\text{ш}}$ — диам. шариков, *см*. По данным опытов по фильтрации воды сквозь слой частиц различного размера и формы, напр. слой песка, при помощи этих ур-ний вычисляют «гидравлически эффективный диаметр частиц» $d_э$, эквивалентный $d_{\text{ш}}$. При использовании $d_э$ для графич. изображения функции $\xi = f(\mathrm{Re})$ в ламинарной области получается прямая линия. В данном случае турбулизация потока воды наступает при $\mathrm{Re} < 10$. Таким образом характер движения воды при скорой фильтрации на песочных фильтрах, для которой $\mathrm{Re} = 1$, должен быть исследован дополнительно. Ламинарное и турбулентное движения жидкости сквозь пористый слой исследовались на модели, состоящей из расположенных на некотором расстоянии один от другого горизонтальных бронзовых листов с отверстиями диам. 0,3—1,0 *мм*. Эти исследования еще не были закончены. На этой же модели изучался процесс отложения частиц цемента при фильтрации пыльного воздуха. Было установлено, что частицы цемента оседают на листах вокруг отверстий и что каналы для прохождения воздуха постоянно сохраняются. Это явление было объяснено разбрасыванием твердых частиц в радиальных направлениях от осей отверстий при расширении ламинарных струй воздуха по выходе их из этих отверстий и в виде гипотезы принято для объяснения механизма отложения осадка в скорых песочных фильтрах при ламинарном движении воды. Нарушением ламинарного движения воды в грунте вблизи скважин и при фильтрации воды на песочных фильтрах под давлением объяснено выпадение в осадок окислов Fe, образующихся при турбулентном движении в результате интенсивного взаимодействия растворенных в воде солей Fe и O_2. Рассмотрены также некоторые вопросы конструкции скорых фильтров в связи с улучшением условий промывки слоя песка и применением предварительной фильтрации при очистке поверхностных вод.

В. Жужиков

14140. **Тенденции в осуществлении непрерывных процессов центрифугирования и фильтрации.** Бендер (Zentrifugieren und Filtern — Tendenz zum kontinuierlichen Arbeiten. Bender W.), Chem. Ind., 1956, 8, № 7, 358—359 (нем.)

Обзор конструкций непрерывно действующих центрифуг, фильтров и смесителей, выпускаемых немецкими фирмами. Л. Хазин

14141. Герметичные центрифуги. Салливан (The hermetic centrifugal. Sullivan Frank E.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 2, 83F—84F (англ.)

Описаны устройство и применение центробежных сепараторов (ЦС) для разделения эмульсий, работающих под давлением, превышающим 10 *ат*. Суспензия поступает в закрытый корпус тарельчатого ЦС снизу, по каналу внутри вала ЦС. Разделение происходит в промежутках между конич. тарелками с крутым наклоном конуса, находящимися на расстоянии, примерно, 0,8 *мм* друг от друга. Полученные фракции удаляются по двум каналам из верхней части ЦС. На выходе легкой фракции установлен обратный клапан, служащий для регулирования зоны сепарации внутри ЦС; приведены ур-ния для расчета клапана. Приведены данные о высокой степени отделения смол при обработке растительных масел в ЦС. Л. Хазин

14142. Исследование процесса перемешивания зернистых материалов. Оияма, Аяки (固體粒子の混合について. 大山義年, 綾木一夫), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 4, 148—155 (япон.; рез. англ.)

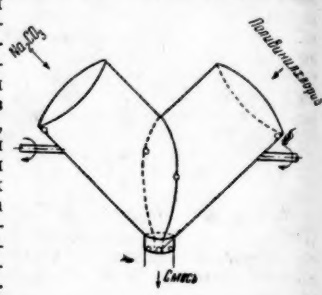
Перемешивание производилось в горизонтальном барабанном смесителе. Степень смешения определялась путем сопоставления состава образцов проб, взятых из различных мест. Теоретич. рассмотрение процесса перемешивания при допущении, что механизм перемешивания не зависит от времени и места расположения в смесителе, позволило провести аналогию процесса перемешивания с броуновским движением. Механизм перемешивания был рассмотрен не только во всем объеме, но и в отдельных местах смесителя. При этом было обнаружено, что по сравнению со скоростью перемешивания в осевом направлении, скорость перемешивания в радиальном направлении очень велика, и в течение очень короткого времени состав смеси в радиальном направлении становится однороден. Благодаря этому время перемешивания определяется главным образом скоростью перемешивания в осевом направлении. Скорость перемешивания в осевом направлении увеличивается с увеличением скорости вращения до тех пор, пока вся смесь не начнет вращаться вместе с барабаном. Кроме того, увеличение скорости перемешивания в осевом направлении происходит при увеличении отношения объемов перемешиваемого материала и смесителя 0,3, после чего она начинает падать. В. Реутский

14143. Новый подход к процессам перемешивания.— (A new approach to mixing operations.—), Brit. Chem. Engng, 1956, 1, № 1, 24—29 (англ.)

Приводятся теоретич. соображения о степени постоянства состава и вероятности отклонения состава отобранной пробы от среднего состава смеси твердых частиц. Рассматриваются методы интенсификации процесса смешения твердых частиц и аппаратурное оформление процесса сухого смешения, а также случаи расслоения смеси вследствие различия уд. веса и размеров частиц. Л. Хазин

14144. Смешение порошков в V-образном смесителе. Яно, Канисэ, Танака (V型混合機による粉體の混合について. 矢野武夫, 蟹瀬殿, 田中邦雄), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 4, 156—162 (япон.; рез. англ.)

В последнее время получил распространение новый V-образный смеситель (см. рис.), в котором исследовался процесс перемешивания и оптимальные условия работы. Для этой цели были поставлены опыты по перемешиванию порошков Na_2CO_3 и поливинилхлорида одинакового гранулометрич. состава в рассматриваемых смесителях емк. 2 и $^1/_4$ *л*. В качестве критерия степени смешения было принято отклонение конц-ии Na_2CO_3 в пробах, взятых из различных мест смесителя от теоретич. конц-ии. В результате опытов установлено, что полное число оборотов смесителя, необходимое для достижения желаемой степени перемешивания, и миним. отклонение конц-ии находятся в зависимости от числа оборотов в минуту смесителя, коэфф. заполнения смесителя, отношения объемов загруженных материалов и метода загрузки. Под методом загрузки понимается последовательность загрузок компонентов с ме́ньшим и бо́льшим объемом. Оптимальное число оборотов, соответствующее миним. значениям полного числа оборотов смесителя при достижении требуемой степени перемешивания, составляло для большого смесителя 50 об/мин, а для малого 60 об/мин. В. Реутский



14145. Высокоэффективный смеситель для лабораторий и производства. — (Präzisions-Minuten-Mischer für Labor und Betrieb.—), Chem. Rundschau, 1954, 7, № 18, 359—360 (нем.)

В смесительном барабане быстро вращаются установленные на одном валу и смещенные друг относительно друга лопатки, причем барабан медленно вращается в том же направлении. При помощи лопаток перемешиваемый материал (М) разрыхляется и подбрасывается кверху; при этом, благодаря смещенному расположению лопаток, траектории полета отдельных частичек М перекрещиваются между собой. Подброшенный М, падая, перемешивается также с той частью М, которая перемещается вместе с барабаном. Вращение барабана позволяет устранить образование в смесителе (С) «мертвых» пространств и расслоение перемешиваемого М по уд. весу. С может быть использован как для сыпучих так и тестообразных М (при условии, что тестообразное состояние наступает в конце перемешивания). Опасность истирания и размола перемешиваемого М при степени заполнения С 20 — 60% практически отсутствует. При полно́м заполнении С истирание М происходит в заметных кол-вах. При желании усилить истирающее действие С может быть дополнительно оборудован истирающими элементами. Применение описанного С позволяет достигнуть очень высокой степени перемешивания. С изготовляются емкостью 1—8000 *л*. Длительность перемешивания при степени заполнения смесителя 20—60% составляет 0,5—8 мин. В. Реутский

14146. Применение вакуума для дистилляции термолабильных веществ. Пупп (Vakuumtechnik für die Destillation wärmeempfindlicher Stoffe. Pupp W.), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 6, 178—181 (нем.)

Кратко описываются конструкции вакуум-насосов и их эксплуатационные характеристики, а также способы измерения и регулирования вакуума. В. Коган

14147. Простой расчет струйного насоса. Форстер (Simple jet pump design. Forster R. H. B.), Brit. Chem. Engng, 1956, 1, № 1, 12—15 (англ.)

Рассмотрен упрощенный метод расчета насоса без учета термодинамич. эффекта сжатия среды. Разобраны факторы, влияющие на эффективность работы насоса: форма и сечение входного отверстия, форма диффузора и сопла. С. Крашенинников

14148. Новый насос-дозатор для химических реагентов. Румпис М. Ф., Энерг. бюл., 1956, № 8, 25—26

Приводится описание конструкции и даются основные технич. характеристики нового горизонтального двухцилиндрового насоса прямого действия производительностью до 100 *л/час* для работы под давлением до 250 *кг/см²*, выпущенного Рижским турбомеханич. з-дом. Все детали насоса, поверхности которых соприкасаются с р-ром (цилиндры, плунжер, клапанные камеры и др.), изготовляются из нержавеющей хромистой и кислотостойкой Cr-Ni-стали М. Людмирский

14149. Оборудование для получения вакуума. Кафка (A vákuum előállítás gépi berendezései és gazdaságos üzemeltetésük. Kafka Károly), Olaj, szappan, kozmetika, 1956, májusjúnius, 19—26 (венг.)

14150. Теплоотдача при турбулентном движении газов в трубе на входе. Грасс (Wärmeübergang an turbulent strömende Gase im Rohreinlauf. Grass G.), Allgem. Wärmetechnik, 1956, 7, № 3, 58—64 (нем.)

Изучалось влияние формы входного сечения на локальные значения коэфф. теплоотдачи по длине трубы при турбулентном движении газов. Опытная установка состояла из концентрически расположенных труб. Газ подавался в 1-ю (внутреннюю) трубу, обогреваемую насыщ. паром, который подавался во 2-ю трубу. Кольцевое пространство между 1-й и 2-й трубами было разделено вертикальными перегородками на ряд обособленных конденсационных камер. Раздельный отвод конденсата из каждой камеры производился через нижние спускные отверстия. Изучено влияние 13 различных форм входных сечений на характер зависимости между местным коэфф. теплоотдачи и расстоянием до входа (выраженном в диаметрах внутренней трубы), обусловленное различной структурой потоков газа. Получены следующие расчетные ур-ния: $a_\omega = a_\infty [1 + c_0/(x/D)]$, $c_0 = \text{const}$ и $a_m = a_\infty \{1 + c_0 [\ln (x/D) / (x/D - 1)]\}$, где a_ω — местный коэфф. теплоотдачи; a_∞ — коэфф. теплоотдачи на бесконечно большом расстоянии от входа ($x/D \geqslant 50$); x — расстояние от входа до зоны, в которой определяется значение a_ω; D — диаметр внутренней трубы; a_m — среднее значение коэфф. теплоотдачи. Последнее ур-ние может быть упрощено для случаев $x/D \geqslant 5$. Тогда $a_m = a_\infty [1 + c_m/(x/D)]$, $c_m = \text{const}$. Приведена таблица значений коэфф. c_0 и c_m в зависимости от типа входного отверстия. В. Реутский

14151. Теплоотдача к воде, текущей параллельно пучку стержней. Миллер, Бернс, Бенфорадо (Heat transfer to water flowing parallel to a rod bundle. Miller Philip, Byrnes James J., Benforado David M.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 2, 226—234 (англ.)

Исследована теплоотдача от пучка вертикально расположенных стержней (С) к воде, текущей параллельно их осям. С выполнены из алюминия и характеризуются диам. 15,9 *мм* и длиной 1220 *мм*; они размещены в трубных решетках, в вершинах правильных треугольников, с шагом 23,2 *мм* и ограничены кожухом внутренним диам. 158 *мм*. Один из С снабжен электронагревателем и 4 термопарами для измерения т-ры его поверхности в различных точках; этот С размещался в различных местах пучка. Для входа и выхода воды в решетках выполнены отверстия диам. 12 *мм*; суммарная площадь этих отверстий составляет 44,3% полного сечения кожуха. Циркуляция воды осуществлялась насосом с предельным расходом 4160 *л/мин*; нагрев производился паром, а также электронагревателем мощностью 14 *квт*. Опыты проводились при т-ре воды 66, 93, 121, 149, 163°; предельное давление в системе 9,8 *ати*; наивысшая т-ра поверхности греющего С 182°. Значения Re= =(70 ÷ 700) × 10³, чему соответствуют скорости воды $v = 1{,}5 \div 6$ *м/сек*; тепловые нагрузки составили (136 ÷ 542) × 10³ *ккал/м²час*. Установлено, что вдоль С на длине, превышающей 1,6 D_e (где D_e — эквивалентный диаметр), не происходит изменения коэфф. теплоотдачи h; не были обнаружены также и какие-либо изменения h по окружности С. Для С, расположенных у поверхности кожуха, значение h на 40% ниже, чем для следующих, более удаленных С; однако уже во втором ряду h достигает предельной величины. Опытные значения h на 40% превышают расчетные, полученные по ур-нию Колберна (Colburn A. P., Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 1933, 29, 174), в котором в качестве определяющего линейного размера принимается D_e. Сопротивление трения на 65% выше расчетного, определенного по ур-нию Фаннинга с использованием D_e. Данные по теплоотдаче для исследованного пучка отображаются ур-нием: $Nu = 0{,}032\, (Re)^{0,8}\, (Pr)^{1/3}$. Применимость ур-ния к пучкам С или труб с другими геометрич. характеристиками требует проверки. Ю. Петровский

14152. Уравнения для вычисления коэффициентов теплоотдачи и трения между плоским потоком большой скорости и омываемой им поверхностью при ламинарном и турбулентном граничных слоях и постоянных давлении и температуре. Эккерт (Engineering relations for heat transfer and friction in high-velocity laminar and turbulent boundary-layer flow over surfaces with constant pressure and temperature. Eckert E. R. G.), Trans. ASME, 1956, 78, № 6, 1273—1283 (англ.)

Разработан метод расчетного определения коэфф. теплоотдачи и трения при движении потока вдоль пластины или цилиндрич. поверхности. Сделаны допущения: 1) рассматривается плоский поток; 2) исключаются условия, в которых плотность газового потока очень низка и т-ра торможения весьма высока; 3) давление и т-ра вдоль поверхности неизменны; 4) условия стационарны. Получены решения для двух случаев — ламинарного и турбулентного граничных слоев — в форме ур-ний, удобных для практич. использования. Результаты расчетов сопоставлены с опытными данными и проанализированы причины расхождений. Ю. Петровский

14153. О начале пленочного кипения в вертикальных выпарных аппаратах с естественной циркуляцией. Обработка американских опытных данных. Тонн (Ueber den Beginn der Filmverdampfung in Steilrohrverdampfern mit Selbstumlauf. Weitergehende Auswertung amerikanischer Versuchsergebnisse. Tonn H.), Z. Zuckerind., 1956, 6, № 8, 425—429 (нем.; рез. англ., франц.)

На основании опубликованных опытных данных были получены расчетные ур-ния для определения значений критерия Nu, уд. тепловых нагрузок и разностей т-р между стенкой и сахарным сиропом для начала пленочного кипения. Для облегчения возможности применения полученных ур-ний при расчете приведена таблица значений необходимых физ. констант и критериев Pr для сахарных р-ров. Кроме того, приведена методика расчета поверхностных натяжений сахарных р-ров. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 11802. В. Реутский

14154. Характеристика пленочных выпарных аппаратов. Уитт (Performance of climbing film evaporators. Whitt F. R.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 5, 230—240 (англ.)

Исследована теплоотдача при кипении в вертикальных пленочных выпарных аппаратах с трубками различных диаметров d, равных 13, 19 и 50 *мм*, при отношении $l/d \approx 100$ (где l — длина трубки). Опыты проводились с органич. жидкостями и их смесями. Нагревание трубок

производилось горячей водой. Значения разности т-ры пара органич. жидкостей, выходящего из трубок, и средней т-ры греющей воды составили 8,5—41,5°. Установлено, что максим. тепловой нагрузке $q_М = 32\,?00$ *ккал/м² час* соответствует крит. разность т-р 11°. Тепловая нагрузка q увеличивается с ростом разности т-р ΔT вплоть до крит. точки, следуя ур-нию $q = 565 \times \Delta T^{1,25}$. Полученные результаты сопоставлены с данными других исследователей. Ю. Петровский

14155. Влияние химических реакций в пограничном слое на конвективный теплообмен. Олтман, Уайз (Effect of chemical reactions in the boundary layer on convective heat transfer. Altman David, Wise Henry). Jet Propuls., 1956, **26**, № 4, 256—258, 269 (англ.)

Выведены ур-ния для ламинарного и турбулентного режимов, выражающие изменение теплового потока от газа к стенке при наличии хим. р-ций в газе или на стенке. Если коэфф. молекулярной диффузии D равен коэфф. термич. диффузии K или если р-ция происходит в условиях, когда D и K значительно меньше, чем коэфф. турбулентного обмена, то относительное изменение теплового потока определяется только термодинамич. свойствами системы. Для указанных случаев введено понятие о т-ре недиссоциированного пламени, относящейся к общей энтальпии системы. Введение этого понятия облегчает расчет теплоотдачи при высоких т-рах по данным измерений при низких т-рах. Приводится пример расчета влияния хим. р-ций на величину теплового потока для случая сгорания стехиометрич. смеси жидкого аммиака и газообразного кислорода при давл. 20 *ат*. При т-ре недиссоциированного пламени 3555°K увеличение теплового потока за счет хим. р-ций составляет 20,7% В. Коган

14156. Теплообмен при непосредственном контакте. Барбуто (Échange de chaleur par contact direct. Barbouteau I.), Rev Inst. franç. pétrole, 1956, **11**, № 3, 358—388 (фрац.)

Выполнен теоретич. анализ теплообмена при непосредственном контакте двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых образует сплошную фазу (СФ), а другая — дисперсную фазу (ДФ); жидкости движутся противотоком. В основу анализа положена теория Манро и Амундсона (Munro W. O., Amundson N. R., Industr. and Engng Chem., 1950, **42**, 1481). При выводе основных дифференциальных ур-ний сделаны допущения: 1) ДФ представляет собою сферич. капли одинакового диаметра; 2) скорость подъема капель постоянна, и они не совершают каких-либо вихревых движений; 3) теплообмен радиацией не принимается во внимание. Решением системы дифференциальных ур-ний получена зависимость между основными переменными, на основании которой может быть рассчитан теплообменный аппарат. Для определения коэфф. теплоотдачи α и проверки полученного теоретич. решения проведены эксперименты на лабор. и промышленной установках. Лабор. теплообменник выполнен из стеклянной трубки внутренним диам. 44 *мм* и высотой 1130 *мм*, в нижней части которой размещен распределитель ДФ (очищ. керосин) в форме сферы диам. 30 *мм* со 100 отверстиями диам. 0,75—1,0 *мм*. В качестве СФ использована вода. Керосин нагревался, а затем охлаждался водой в теплообменнике, причем измерялись т-ры жидкостей на входе и выходе, их расход. Радиус R сферич. капель ДФ и скорость их подъема U устанавливались по методу Хейуэрта и Трейбала (Hayworth C. B., Treybal R. E., Industr. and Engng Chem., 1950, **42**, № 6). Установлена зависимость $Nu \times Pr^{-1/3} = 0{,}002\,Re$, где $Nu = \alpha(2R)/\lambda_c$; $Pr = C_c\mu_c/\lambda_c$; $Re = (2R)U\rho_d/\mu_c$. Здесь λ_c — теплопроводность СФ; μ_c — вязкость СФ; C_c — теплоемкость СФ; ρ_d — плотность ДФ. Промышленный теплообменник выполнен в виде двух параллельных вертикальных стальных труб диам. 400 *мм* и высотой 4400 *мм* каждая, объединенных сверху и снизу сборниками жидкости; в основании каждой трубы размещен распределитель ДФ типа разбрызгивающих устройств диам. 290 *мм* с 70 отверстиями диам. 7 *мм*. Производилось охлаждение очищ. керосина и газойля (ДФ) водой (СФ); поток ДФ составлял 1,5—8 *м³/час*, поток СФ 2—7,5 *м³/час*. При скоростях, не превышающих определенного предела, уноса одной жидкости другой практически не наблюдалось (контактировавшие жидкости подвергались центрифугированию). Результаты выражаются зависимостью $Nu \times Pr^{-1/3} = 0{,}002\,Re^{0,91}$. Полученное теоретич. решение применено к расчету теплообменника: определены расчетным путем т-ры потоков жидкостей, выходящих из аппарата, а также вычислены размеры теплообменника по заданным т-рам и потокам жидкости. Отмечено удовлетворительное совпадение расчетных и опытных данных. Ю. Петровский

14157. Частный коэффициент теплоотдачи при сушке в псевдоожиженном состоянии. Хертьес, Мак-Киббинс (The partial coefficient of heat trasnfer in a drying fluidized bed. Heertjes P. M., McKibbins S. W.), Chem. Engng Sci., 1956, **5**, № 4, 161—167 (англ.; рез. франц.)

Экспериментально определен коэфф. теплоотдачи α, *ккал/м²·час·град*, в процессе сушки гранулированного силикагеля (диаметр частиц $D_p = 0{,}3 \div 0{,}9$ *мм*), псевдоожиженного в потоке воздуха; аппаратура, методика исследования и обработки данных описаны ранее (РЖХим, 1954, 26534). Эксперим. данные отображаются ур-нием $\alpha = 6{,}39 \cdot Re^{0,76}$, которое охватывает область Re от 9 до 52. В исследованном процессе Re определялось по ур-нию $Re = D_p G/\eta$, где G — весовая скорость воздуха и η — его вязкость. А. Ровинский

14158. Исследование теплоизоляционной способности изолирующих материалов. Гюнст, Зат (Onderzoek naar het verschil tussen het werkelijk isolatievermogen van isolatiematerialen en de in het laboratorium gemeten isolatiewaarde. Gunst E. van, Zaat J. C. A.), Meded. Nederl. ver. koeltechn., 1956, № 114, 5—28 (голл.)

Обзор. Библ. 45 назв. К. Герцфельд

14159. О нагреве дисперсной среды протекающим сквозь нее газом. Шелечник М. М., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 9, 115—116

Получены ур-ния для определения т-р дисперсной среды и протекающего сквозь нее газа при условии, что начальная т-ра среды является произвольной функцией длины камеры. Г. Фонарева

14160. Расчет процесса испарительного охлаждения по способу конечных разностей. Хаузен (Stufenverfahren zur Berechnung der Verdunstungskühlung. Hausen H.), Allgem. Wärmetechnik, 1955, **6**, № 8-9, 169—175 (нем.)

Рассмотрены предложенные автором методы расчета процесса испарительного охлаждения, позволяющие найти т-ру и влажность газа способом конечных разностей в любом сечении аппарата и пригодные при значительных отклонениях процесса от соотношения, полученного Льюисом. Методы расчета применимы для определения эффекта охлаждения при испарении любой жидкости в произвольном газе. Приводятся графики изменения состояния воздуха для 2 примеров расчета градирен. Э. Нигин

14161. Сравнение различных холодильных машин. Сейбринг (Toepassingsgebieden van de verschillende koelprocessen. Sijbring P. H.), Meded. Nederl. ver koeltechn., 1956, № 116, 12—19 (голл.)

14162. **Расширение группы фреонов. Андреев** (La grande famille «Freon» s'élargit. Andreieff Georges), Rev. prat. froid, 1956, 12, № 32, 28—32 (франц.)

Отмечено возросшее значение фреонов в холодильной технике. Приведен перечень фреонов с указанием хим. ф-лы и областей применения. Фреоны — производные метана: 11 (CCl_3F); 12 (CCl_2F_2); 13 ($CClF_3$); 14 (CF_4); 21 ($CHCl_2F$); 22 ($CHClF_2$); 23 (CHF_3). Фреоны — производные этана: 113 ($C_2Cl_3F_3$); 114 ($C_2Cl_2F_4$); 115 (C_2ClF_5). С помощью фреонов можно получать низкие т-ры до —130° (фреон-14). Ю. Петровский

14163. **Холодильные агенты и их характеристика. Альварес** (Fluidos frigorificos y sus caracteristicas. Alvarez Jose Maria), Metalurgia y electr., 1956, 20, № 227, 101—105, 107—110 (исп.)

14164. **Новые конструкции холодильных машин. Мартыновский В., Алексеев В.,** Холодильн. техника, 1956, № 3, 39—43

14165. **Последние достижения в химической очистке выпарных аппаратов. Беннетт, Шмидт, Уиггинс, Уайз** (Recent developments in the chemical cleaning of evaporators. Bennett M. C., Schmidt N. O., Wiggins L. E., Wise W. S.), Indian Sugar, 1956, 6, № 4, 259, 261, 263, 265 (англ.)

Для удаления слоя накипи с поверхности нагревания выпарных аппаратов, концентрирующих сахарный сироп применен р-р этилендиаминтетрауксусной к-ты, который в течение короткого времени (~4 часа) полностью удаляет накипь. Рассмотрен химизм процесса растворения. Аппаратура для очистки состоит из сосуда для р-ра, насоса для его перекачивания по системе и сосуда для регенерации р-ра. Потери реагента незначительны. Ю. Петровский

14166. **Теплопередача и массообмен при больших разностях парциальных давлений. Хейзер** (Wärmeübergang und Stoffübertragung bei großen Partialdruckdifferenzen. Heyser A.), Chem.-Ingr.-Techn., 1956, 28, № 3, 161—164 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены трудности при решении задач одновременного тепло- и массообмена (ТМ), обусловленные взаимным влиянием т-р, парц. давлений (ПД) и скоростей в пограничном слое. Метод Акермана основан на результатах опытов по ТМ при малых разностях ПД и внесении поправок, учитывающих влияние дополнительных факторов при высоких разностях ПД, что, однако, приводит к большим расхождениям (до 100%) с результатами опытов. Для проверки теоретич. выводов автора применительно к высоким разностям ПД были проведены опыты по определению коэфф. ТМ при конденсации паров воды или бензола из паровоздушной смеси. Даны описание схемы установки и методики экспериментирования. Разность ПД в опытах достигала 70% общего давления, т-ры смеси изменялись от 40 до 100°, скорости потока от 2 до 10 *м/сек*, а число Re от 5000 до 30 000. Получено хорошее совпадение эксперим. результатов с теоретич. выводами, подтверждающее подобие ТМ и в области больших разностей ПД. Э. Нигин

14167. **Процессы, протекание которых обусловлено разностью температур, концентраций или скоростей. Современные воззрения на тепло- и массопередачу. Грасман** (Ausgleichsvorgänge. Neuere Anschauungen über Wärme- und Stoffaustausch. Grassmann P.), Techn. Rundschau, 1956, 48, № 30, 1—5 (нем.)

Кратко изложены современные представления о процессах тепло- и массопередачи и о наличии между ними тесной связи. Приведены разнообразные примеры промышленного использования этих процессов. В. Реутский

14168. **Система определения числа переменных в процессах разделения. Кваук** (A system for counting variables in separation processes. Kwauk Moson), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 2, 240—248 (англ.)

Предложена методика определения числа независимых переменных в процессах разделения. Методика основана на том, что все процессы разделения рассматриваются как совокупность ряда элементов (теплообменник, кипятильник, теоретич. тарелка и др.), для каждого из которых определено число независимых переменных. Рассматривается различие между переменными, характерными для процесса, и переменными, которые могут быть приняты для расчета. Предложенная классификация для элементарных процессов представлена в виде таблиц. Выведены ур-ния для определения числа независимых переменных в сложных процессах. Предложенная методика определения числа независимых переменных в процессах разделения иллюстрируется примерами. В. Коган

14169. **Гидродинамика капель и пузырей в диффузионных процессах. Гарнер** (Mechanics of drops and bubbles in diffusion processes. Garner F. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 8, 141—145 (англ.)

Рассмотрены факторы, влияющие на процесс межфазового обмена в дисперсионных системах. При обтекании жидкой сферы газом она деформируется и совершает колебания; жидкость внутри сферы совершает циркуляционное движение и благодаря этому, а также благодаря колебаниям формы, процессы переноса ускоряются. Циркуляция внутри капли усиливается с уменьшением поверхностного натяжения жидкости и с увеличением вязкости среды. Поверхностноактивные в-ва тормозят или вовсе прекращают циркуляцию и колебания и уменьшают скорость диффузии, т. е. тормозят процессы переноса; вместе с тем эти в-ва увеличивают деформацию капель, что ускоряет процессы переноса. В. Дунский

14170. **Определение частичной конденсации в дефлегматорах. Ридигер** (Ermittlung der Teilkondensation in Dephlegmatoren. Riediger Bruno), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 5, 311—315 (нем.)

Описываются методы расчета процесса разделения при дефлегмации многокомпонентных смесей в прямоточном и противоточном дефлегматорах. Состав пара, отбираемого из дефлегматора, определяется с помощью кривых дистилляции по Энглеру. Предлагаемые методы расчета поясняются примерами. В. Коган

14171. **О соотношении между кривыми дистилляции по Энглеру и кривыми равновесия при кипении для смол. Ланда, Шешулка** (Über die Beziehungen zwischen Engler-Destillationskurven und Gleichgewichtssiedekurven für Teere. Landa Stanislav, Šešulka Wilhelm), Chem. Technik, 1956, 8, № 5, 270—273 (нем.)

Предложен метод построения кривых равновесия при кипении жидких смесей, выражающих зависимость относительного кол-ва испарившейся жидкости от ее т-ры кипения, с помощью кривых дистилляции по Энглеру. В. Коган

14172. **Нестационарность и время установления равновесия при непрерывной ректификации. Роз, Джонсон, Вильямс** (Transients and equilibration time in continuous distillation. Rose Arthur, Johnson Clarence L., Williams Theodore J.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 7, 1173—1179 (англ.)

Исследовалось влияние различных факторов на время установления равновесия t в колонне путем решения с помощью электронных счетных машин дифференциальных ур-ний материального баланса нестационар-

ного процесса ректификации совместно с ур-нием, выражающим условия равновесия, на примере процесса ректификации идеальной бинарной смеси. Объектом исследования являлась колонна с 7 теоретич. тарелками, кол-во жидкости на которых принималось одинаковым. Переменными величинами являлись: состав исходной смеси X_f и начальный состав X_i жидкости на тарелках, относительная летучесть α, флегмовое число R, число тарелок n и положение тарелки питания. Результаты расчетов, производившихся на двух счетных машинах разного типа, дававших одинаковые результаты, приведены в виде графиков. Из полученных данных следует, что для каждой колонны при заданных условиях ее работы имеется крит. состав исходной смеси $X_{f\,кр}$, для которого t значительно больше, чем для смесей другого состава. $X_{f\,кр}$ соответствует составу, при котором разделительное действие колонны максим. При значительных отклонениях X_f от $X_{f\,кр}$ величина t резко уменьшается. Степень влияния X_f на t зависит от величины α. Для $X_f > X_{f\,кр}$ при заполнении тарелок чистым более летучим компонентом t уменьшается, а менее летучим компонентом — увеличивается. Если $X_f < X_{f\,кр}$, то имеет место обратная зависимость. Влияние X_i на t зависит от разности между фактич. составом исходной смеси и $X_{f\,кр}$. Если $X_f = X_{f\,кр}$, то влияние изменения X_i отсутствует. При заданном X_i и постепенном увеличения α величина t вначале быстро возрастает. При дальнейшем увеличении α величина t уменьшается. С увеличением R до 9 происходит быстрое увеличение t. С дальнейшим увеличением R практически не изменяется t. С увеличением числа тарелок t значительно возрастает. Степень увеличения t возрастает с увеличением α. На основании расчетов получено следующее эмпирич. ур-ние для определения максим. времени установления равновесия $t_{макс} = [1 + 20{,}3\,|\,0{,}5 - X_{f\,кр}\,|^3]\{210 + 3{,}5\,R + R/4[1 - 0{,}8\,(R-4)/(R/2+4)]\alpha^Z\}$, где $Z = 1/\alpha + 5{,}5/\alpha^5 + 1{,}74\,n/\alpha^{1/2} - (1/50)(n-2)^{2+0{,}17(n-2)}$.

В. Коган

14173. Влияние нагрузки и давления на показатели работы промышленной ректификационной колонны с колпачковыми тарелками. Клей, Хатсон, Клейсс (Effect of load and pressure on performance of a commercial bubble-tray fractionating column. Clay H. A., Hutson T., Jr., Kleiss L. D.), Chem. Engng Progr., 1954, **50**, № 10, 517—524 (англ.)

Исследовано влияние нагрузки и давления на показатели работы ректификационной колонны (К) с 50 колпачковыми тарелками (Т), расстояние между которыми составляло 610 *мм*; диаметр К 915 *мм*. Жидкость протекала по Т в поперечном направлении. Число колпачков на Т 20; диаметр патрубков 75 *мм*, диаметр колпачков 105 *мм*; прорези в колпачках прямоугольной формы размером 5 × 25 *мм*. Имелась возможность отбирать пробы пара и жидкости через каждые 4 Т. Опыты проводились со смесями изобутана и *н*-бутана, которые по своим свойствам близки к идеальным и легко анализируются методом ИК-спектрометрии. В диапазоне давл. 4,2—10,5 *ата* определены крит. нагрузки, соответствующие захлебыванию К как в условиях полного возврата флегмы, так и при конечных значениях флегмового числа. На основании сопоставления опытных данных с результатами расчетного определения крит. нагрузок различными методами авторы приходят к выводу, что наиболее достоверным является метод Соудерса и Брауна (Souders M., Jr, Brown G. G., Jndustr. and Engng Chem., 1934, 26, 98—103) при введении поправочного множителя 1,2 для случая ректификации легких углеводородов. Опытные данные подтверждают, что захлебывание наступает в нижней части К, где кол-во флегмы максимально вследствие дополнительной конденсации паров, обусловленной теплопотерями. Установлено, что сопротивление К возрастает пропорционально нагрузке вплоть до точки захлебывания, где оно резко возрастает; при очень медленном приближении к крит. нагрузке удается превысить ее и небольшой отрезок времени поддерживать такой неустойчивый режим работы. Выявлено совместное влияние т-ры и давления на эффективность работы Т: с повышением давления от 4,9 до 10,6 *ата* (соответственно повышение т-ры с 42 до 74°) разделительное действие реальной Т возрастает с 0,92 до 1,07 теоретич. ступени. Установлено, что концевые Т, на которых происходит разделение смеси, содержащей небольшое кол-во одного из компонентов, работают значительно более эффективно, чем Т в средней части К; авторы объясняют это тем, что на концевых Т происходит перенос меньшего кол-ва в-ва. Возрастание нагрузки К в пределах 25—75% от крит. сопровождается повышением эффективности работы Т; в области нагрузок, составляющих 75—90% от крит., эффективность резко падает, что объясняется влиянием уноса. Оптимальное давление в К, при котором достигается максим. производительность, определяется следующими обстоятельствами: 1) возрастанием производительности с ростом давления до определенного предела; 2) уменьшением относительной летучести компонентов смеси с ростом давления; 3) повышением эффективности Т с возрастанием давления, что позволяет уменьшить флегмовое число при сохранении заданной степени разделения. Кривая, выражающая зависимость производительности К при определенных условиях разделения от давления, имеет ясно выраженный максимум, который выражен тем резче, чем более четкое разделение достигается в К. Определены значения оптимального давления для разделения смеси 50% изобутана и 50% *н*-бутана в К с 30, 50 и 80 Т при различных степенях извлечения изобутана с дистиллатом (80—99,997%).

Ю. Петровский

14174. Зависимость эффективности колонки с насыпной насадкой от давления. Бушмакин И. Н., Лутугина Н. В., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 8, 1164—1169

Исследовалось влияние давления на эффективность ректификационной колонки диам. 1,6 *см*, заполненной слоем насадки высотой 140 *см*. Опыты проводились при давл. 760 и 100 *мм* рт. ст. на системе $C_6H_6 - CCl_4$, для которой при давл. 100 *мм* рт. ст. получены данные о равновесии между жидкостью и паром. Данные опытов показывают, что при изменении давления в указанных пределах эффективность колонки практически не меняется. Отмечается, что при применении мелкой насадки может происходить уменьшение эффективности из-за ухудшения предварительного смачивания насадки. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 12358.

В. Коган

14175. Минимально допустимая скорость паров в колоннах с ситчатыми тарелками. Камэи, Такамацу, Гото, Комэтани (多孔板塔の許容最低蒸氣速度．龜井三郎，高松武一郎），後藤宏造，米谷睦，化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **18**, № 7, 308—313 (япон.; рез. англ.)

Минимально допустимая скорость паров в колонне с ситчатыми тарелками, при которой еще наблюдается равномерное прохождение пара через все отверстия в тарелке, определяется ур-нием: $(z + \Delta z)/h = 0{,}0397\,(V'/R')^{-0{,}6} + (u^2\rho_g)/(c^2 \cdot 2gh \cdot \rho_l)$, где R' — кол-во орошающей жидкости, *кг/час*; V' — кол-во паров или газа, *кг/час*; z — высота сливного порога на тарелке, *см*;

Δz — напор жидкости на тарелке, *см*; c — коэфф. расхода; u — скорость паров или газа в отверстии, *см/сек*; $g = 981$ *см/сек*^{2}; h — высота слоя пены, *см*; ρ_g и ρ_l — плотность паров (газа) и жидкости, *г/см*^{3}.

Ю. Петровский

14176. Исследование ректификационных колонн с ситчатыми тарелками. Камэи, Такамацу (Studies on perforated plate fractionating column. Kamei Saburo, Takamatsu Takeichiro), Mem. Fac. Engng, Kyoto Univ., 1953, 15, № 2, 88—115 (англ.)

Описываются результаты эксперим. исследования уноса с тарелок (Т) диам. 127 *мм* с отверстиями диам. 1,2 *мм* и шагом 4 *мм* (383 отверстия на Т). Исследование проводилось на системе воздух — водн. р-ры поваренной соли. Опыты показали, что высота слоя жидкости на Т зависит от скорости газа и расхода жидкости. В зависимости от состояния жидкости на Т выделяются два режима работы колонны: 1) жидкость находится в виде пены; 2) жидкость находится в состоянии турбулентного движения. Закономерности, характеризующие зависимость уноса от определяющих его факторов, для каждой из этих областей различны. При малых расстояниях между Т унос обусловливается тем, что пена достигает вышележащей Т. Рекомендуется выбирать расстояние между Т так, чтобы исключалась возможность подъема пены на вышележащую Т. Приводится пример расчета степени уменьшения к. п. д. для системы бензол—толуол. На основе пленочной теории выведены ур-ния для определения к. п. д. Т для случаев, когда сопротивление массопередаче сосредоточено в паровой или в жидкой, или в обеих фазах.

В. Коган

14177. Анализ работы и моделирование ректификационных и абсорбционных колонн. Кафаров В. В., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 22, 232—246

На основании анализа ур-ний молекулярной и турбулентной диффузии и их совместного решения разработана схема обмена энергии и массы в колоннах с неорошаемой и орошаемой насадками, которая противопоставляется известной двухпленочной теории Льюиса и Уитмана. Перенос энергии и массы определяется коэфф. молекулярного обмена (ν-кинематич. вязкостью и D-коэфф. молекулярной диффузии), зависящими от физ. природы в-в, и коэфф. турбулентного обмена (ε_p, ε_D), определяемыми гидродинамич. условиями обмена: $La = \Delta pl/(\mu W) \approx (\nu + \varepsilon_p)/\nu$ и $Nu = kl/D \approx (D + \varepsilon_D)/D$, (где $\approx$ обозначает пропорциональность величин). При малых Re величины $\varepsilon_p = 0$ и $\varepsilon_D = 0$, $La \rightarrow const$ и $Nu \rightarrow const$, что соответствует режиму молекулярного обмена (ламинарному). С увеличением Re возрастают ε_p и ε_D, причем возможно существование двух режимов: 1) промежуточного, когда $\nu > \varepsilon_p > 0$ и $D > \varepsilon_D > 0$; 2) турбулентного, когда $\varepsilon_p > \nu$ и $\varepsilon_D > D$. При этом на графиках $La = f(Re)$ и $Nu = f_1(Re)$ существуют две точки перелома, выявленные обработкой многочисленных опытных данных. В рассмотренных режимах возникающая турбулентность определяется поверхностью насадки, которой пропорциональна поверхность фазового контакта. Дальнейшее развитие турбулентности приводит к развитию и проникновению в жидкую фазу газовых вихрей и инверсии фаз: жидкость становится сплошной фазой, а газ — дисперсной. Инверсия фаз имеет все черты кризисного явления и сопровождается резким возрастанием обмена, что характеризуется вертикальными участками кривых $La = f(Re)$ и $Nu = f_1(Re)$ — возникает так называемый режим эмульгирования (РЭ). Для точки инверсии возможно обобщение данных по гидродинамике и массопередаче для процессов абсорбции, ректификации и экстракции. Зависимость между кол-вом передаваемого в-ва и энергией выражается критерием: $k\sigma w_г \rho / [(\Delta p / l) F^2] = idem$, где k — коэфф. массопередачи; $w_г$ — скорость газа; ρ — плотность газа; $(\Delta p/l)$ — перепад давления, затрачиваемый на трение между потоками; σ — уд. поверхность насадки и F — свободное сечение насадки. Выведены ур-ния для определения в точке инверсии $(\Delta p/l)$, перепада давления в орошаемой насадочной колонне, линейной скорости газа, кол-ва удерживаемой жидкости, фиктивного уд. веса газо-жидкостной эмульсии. Обширный эксперим. материал подтверждает теоретич. выводы. Проведена аналогия в работе насадочных колонн и колонн с ситчатыми тарелками в РЭ, позволяющая осуществлять их взаимное моделирование и определять к. п. д. ситчатой колонны. Расчеты по полученным ур-ниям показывают, что к. п. д. ситчатых тарелок в оптимальных условиях работы составляет 60—85%, а перепад давления на одну тарелку равен перепаду давления на высоту насадки, эквивалентной одной теоретич. тарелке, и лежит в пределах 25—45 *мм* вод. ст. Опытные данные подтверждают правильность расчетных значений.

Ю. Петровский

14178. Массопередача на ситчатых тарелках при различном их наклоне. Кузьминых И. Н., Родионов А. И., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 9, 1330—1336

Исследовано влияние параметров процесса и наклона ситчатых тарелок на коэфф. массопередачи через газовую $k_г a$ и жидкую $k_ж a$ фазы. Опыты проводились на тарелках размером 700×85 *мм* из листовой стали толщиной 2 *мм* с диаметром отверстий 2, 4 и 6 *мм* при шаге 7—21 *мм* как в горизонтальном положении, так и при наклонах 3 и 5° к горизонту. Изучался процесс одновременного испарения воды и десорбции кислорода в изотермич. условиях; т-ра воды составляла $28 \pm 0{,}3°$; скорость воздуха $w = 0{,}32$—$2{,}6$ *м/сек*, интенсивность орошения $L = 7 \div 23{,}5$ *м*^{3}*/час м*. Установлено, что при наличии режима ячеистой пены значение $k_ж a$ проходит через максимум, положение которого зависит от w и наклона тарелки. При отсутствии ячеистой пены и утечек жидкости через отверстия значение $k_ж a$ мало зависит от w. Увеличение наклона тарелок приводит к существенному снижению $k_ж a$ и уменьшению отношения $k_ж a$ к сопротивлению тарелки; при этом $k_г a$ также несколько уменьшается, но отношение $k_г a$ к затрачиваемому напору практически не меняется. За пределами пенного режима $k_ж a = CL^{0,62}$, а $k_г a$ пропорционален $w^{0,85}$ и $L^{0,17}$. Для массопередачи через жидкую фазу более благоприятны ситчатые тарелки с небольшим свободным сечением, которое, как и диаметр отверстий, мало влияет на $k_г a$.

Ю. Петровский

14179. Проверка работы лабораторных дисковых колонн для абсорбции газа. Тейлор, Робертс (The calibration of disc-type laboratory gas-absorption columns. Taylor R. F., Roberts F.), Chem. Engng Sci., 1956, 5, № 4, 168—177 (англ.; рез. франц.)

На системах CO_2 — вода и NH_3 — вода проведено эксперим. исследование работы лабор. дисковой колонны. Определялась зависимость коэфф. скорости абсорбции от плотности орошения на гладких пирофиллитовых дисках, на пирофиллитовых дисках с насечкой и на дисках Дальтона. Найдено, что для системы CO_2 — вода зависимость коэфф. скорости абсорбции от плотности орошения выражается двумя ур-ниями. Для плотности орошения $\Gamma \leqslant 155$ *фунт/час фут* $K_L/D = 58{,}0\,(4\,\Gamma/\mu)^{0,4} \cdot [\mu/(\rho D)]^{0,5}$ [*фут*$^{-1}$]; для $\Gamma > 155$ *фунт/час фут* $K_L/D = 1{,}94\,(4\Gamma/\mu)^{0,4} \cdot [\mu/(\rho D)]^{0,5}$ [*фут*$^{-1}$]; где K_L, *фут/час* —

коэфф. скорости абсорбции для жидкостной пленки; μ, *фунт массы/фут час* — вязкость жидкости; ρ, *фунт/фут*^{3} — уд. вес жидкости; D, *фут*^{2}/*час* — коэфф. диффузии. Различная степень зависимости K_L от Γ объясняется образованием волн в стекающей жидкостной пленке. Для системы NH_3 — вода изучена зависимость коэфф. скорости абсорбции от относительной скорости газа и плотности орошения. Зависимость коэфф. скорости абсорбции от относительной скорости газа при $\Gamma > 236$ *фунт/час фут* выражается ур-нием $K_G = 4,84\,V^{0,67}$, где K_G — пленочный коэфф. скорости абсорбции для газовой пленки в *фунт/час фут*^{2} *ат*; V — относительная линейная скорость газа в *фут/сек*. Зависимость K_G от плотности орошения при $\Gamma < 155$ *фунт/час фут* определяется по ур-нию $K_G = 18,5$, при $\Gamma > 155$ — по ур-нию $K_G = 53\,\Gamma^{0,25}$. Рассмотрено влияние характера обработки поверхности дисков на скорость абсорбции.
С. Крашенинников

14180. **Динамика нейтрализации сложных эфиров водным раствором соды в безнасадочных колоннах. Фальковский В. Б., Петрова Л. И.,** Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 9, 1453—1456

Исследован процесс нейтр-ции примеси уксусной к-ты (I) в сложных эфирах водн. р-ром кальцинированной соды в безнасадочных колоннах при неподвижном и медленно движущемся сплошном слое р-ра соды; исходное содержание I составляло $y_н = 0,014 \div 0,953$ *г-моль/л*. Нейтр-ции подвергались технич. *н*-пропилацетат (II), *н*-бутилацетат, изобутилацетат, изоамилацетат (III), циклогексилацетат и изоамиловый спирт. Р-ры содержали 2, 10 и 20 вес. % соды, высота слоя р-ров в колоннах составляла 1100—2000 *мм*, диаметр колонн 23—31 *мм*. Опыты показали, что процесс нейтр-ции может быть описан дифференциальным ур-нием первого порядка. В результате однократной нейтр-ции, в зависимости от $y_н$, содержание I на выходе из колонны уменьшалось в 1,4—7,5 раз и доходило до миним. значения 0,003 *г-моль* I в 1 *л* эфира. Установлено, что для каждого эфира, независимо от диаметра капель d и высоты колонны H, безразмерный комплекс $H/S\ d$ (где $S = \ln(y_н / y_к)$ есть величина постоянная. Для смесей II и III значение H / Sd могут рассчитываться по правилу аддитивности. При движении р-ра соды со скоростью 50 *см/мин* скорость нейтр-ции удваивается по сравнению со скоростью процесса в неподвижном слое р-ра. А. Ровинский

14181. **Абсорбция углекислоты раствором поташа в пузырьке пены. Плит И. Г., Шишкин К. Н.,** Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 9, 1323—1329

Изучена зависимость процесса CO_2 р-ром карбоната калия (I) от основных факторов. Опыты проводились на установке, в которой абсорбция осуществлялась в отдельно взятом пузырьке пены и, следовательно, поверхность контакта фаз могла быть определена расчетным путем. Изучено влияние добавки поверхностноактивного в-ва сапонина (II) на кинетику абсорбции и установлено, что при малых конц-иях II $x < 0,6$ *г/л* наблюдается уменьшение скорости абсорбции и коэфф. абсорбции k, а при $0,6 < x < 1,0$ эти величины возрастают и при $x \approx 1,1$ приобретают наибольшее значение, которое с дальнейшим увеличением x остается неизменным. При увеличении конц-ии K_2CO_3 в I.(y) величина k падает, но так как увеличение хим. емкости р-ра с возрастанием y идет быстрее, чем падение k, скорость абсорбции возрастает по мере увеличения y до 150 *г/л*. Найдено, что k растет с увеличением конц-ии CO_2 в газе по эмпирич. закону $k_1 = P^{1,23}$, где k_1 — коэфф. абсорбции при 18,5° *кг/м*^{2}*час*(*г-мол/л*), P — конц-ия CO_2 в долях от единицы. С ростом т-ры k падает и в области $t = 14 \div 18°$ может быть определен по ур-нию $k_t = k_1 \cdot 257 / P^{1,9}$. Отмечено, что при групповом стесненном движении пузырьков в производственном аппарате k в значительной степени определяется также кол-вом пузырьков и скоростью их движения.
А. Ровинский

14182. **Разделение компонентов газовой смеси с помощью фракционной изотермической абсорбции селективными растворителями. Часть I. Фракционирование бинарной смеси. Часть II. Фракционирование тройной смеси. Натта, Негри, Гадина** (Separazione dei componenti di miscele gassose per absorbimento frazionato isotermico in un solvente selettivo. Nota I: Frazionamento di mescele binarie. Nota II: Frazionamento di miscele ternarie. Natta G., Negri G., Gadina P. L.). Chimica e industria, 1953, 35, № 6, 403—413; № 9, 622—636 (итал.)

Проведено теоретич. исследование процесса разделения газовых смесей, состоящих из компонентов, которые имеют очень близкие т-ры кипения. Приведены схемы установок. Б. Лукьянов

14183. **Применение адсорбции в химической промышленности.** — (Improved adsorption processes developed in chemical industry.—). Industr. Rev. Africa, 1956, 8, № 1, 2—3, 5 (англ.)

Краткоохарактеризованы основные способы периодич. адсорбции и перечислены требования, предъявляемые к адсорбентам. Отмечено, что непрерывная адсорбция в движущемся слое адсорбента сложнее, но значительно более эффективна. Ю. Петровский

14184. **Непрерывный противоточный процесс адсорбции или ионообмена. Льюис** (Continuous countercurrent absorption or exchange process. Lewis J. A.), Chemistry and Industry, 1956, № 16, 296—297 (англ.)

Приводится обзор работ, посвященных применению адсорбции и ионообмена в относительно крупных масштабах. Описывается технологич. схема процесса разделения многокомпонентных смесей в серии последовательно соединенных адсорберов (А). В нижнюю часть каждого А подается р-ритель, а в верхнюю — адсорбент; скорость жидкости регулируется так, чтобы обеспечивалось движение адсорбента вниз. Разделяемая смесь подается в середину А. Один из продуктов разделения отбирается вверху А в виде р-ра, другой адсорбируется на адсорбенте и отбирается вместе с ним. Применение описанного А поясняется на примере разделения смеси хлористых Cu и Co. Отмечается трудность транспортировки адсорбента для регенерации из-за вызываемой им эрозии. Указывается на возможность применения эрлифта для транспортировки адсорбента.
В. Коган

14185. **Адсорбция во взвешенном слое. Романков П. Г., Лепилин В. Н., Немет Е. С.,** Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 3, 317—324

Методами теории подобия получена совокупность критериев, описывающих кинетику процесса сорбции из потока смеси для периода постоянной скорости сорбции (до проскока) и периода падающей скорости сорбции (после проскока). Для определения характера функциональной зависимости между критериями экспериментально исследована адсорбция в динамич. условиях паров бензина из воздуха (начальная конц-ия $C_0 = 4 \div 30$ *мг/л*). Опыты проводились с активированными углями марки БАУ, АГ, АР с диаметром частиц 0,5—3,5 *мм* в колоннах с диам. 32—125 *мм* и начальной высотой слоя $L = 50 \div 700$ *мм*. Скорость паро-воздушной смеси составляла 1—3 *л/мин см*^{2} сечения колонны и в каждом случае выбиралась так, что слой сорбента переходил в псевдоожиженное состояние.

Найдено, что для таких условий прямые в системе координат $\tau - L$ (τ — время до момента проскока от начала опыта) проходят через начало координат, и ур-ние Шилова приобретает вид $\tau = kL$. В результате обработки эксперим. данных по углям БАУ и АР получены критериальные ур-ния, включающие симплексы концентрационного и геометрич. подобия. Высказаны некоторые соображения об аналогии между кривыми скорости сорбции из потока смеси и кривыми скорости сушки материала в потоке воздуха.

А. Ровинский

14186. О методе расчета очистки газов от сероводорода гидроокисью железа. Кузнецов М. Д., Сагаловский Ш. М., Тр. Хим.-технол. фак. Донецк. индустр. ин-та, 1956, № 1, 14—18

Предложен метод расчета размеров поглотительной аппаратуры на основе теории динамич. активности твердых поглотителей, дающий возможность определить сечение аппаратов, необходимый объем и толщину слоя поглотителя с учетом конц-ии H_2S в газе, гидравлич. сопротивления, активности поглотителя, производительности установки и продолжительности работы установки до перезарядки.

Г. Фонарева

14187. Экстракция в системе жидкость — жидкость. Часть I. Выражение и определение состояния равновесия и растворимости. Эллис, Фрешуотер (Liquid—liquid extraction. Part I. Representation and prediction of equilibria and solubility data. Ellis S. R. M., Freshwater D. C.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1956, **47**, № 8, 297—301 (англ.)

Отмечены особенности экстракции в системе жидкость — жидкость и значение этого процесса в произ-ве эфирных масел и душистых в-в, многие из которых совершенно не допускают воздействия повышенной т-ры, что исключает возможность применения процессов дистилляции. Сделаны общие указания о выборе р-рителя. Рассмотрены различные способы выражения данных о равновесии в 3-компонентных двухфазных системах жидкость — жидкость. Показано приложение выводов из термодинамики р-ров к решению задач равновесия в указанных системах.

Ю. Петровский

14188. Аппарат с отстойными и смесительными камерами для экстракции в системе жидкость — жидкость. Робертс, Белл (Horizontal mixer-settler equipment for liquid—liquid extraction. Roberts F. Bell B. T.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 376, 221—222 (англ.)

Проведено исследование влияния типа крыльчатки, геометрич. размеров аппарата и отражательных перегородок на эффективность смешения и на величину создаваемого напора. На основании исследования предлагается 4-каскадная экстракционная установка с крыльчаткой типа судового винта. Указывается, что из 6 исследованных типов эта крыльчатка обеспечивает наиболее эффективное перемешивание и перемещение жидкости. Отмечается, что рециркуляция р-ра из отстойной камеры в смеситель значительно повышает эффективность процесса массопередачи при соотношении объемных скоростей фаз 10 : 1 — 50 : 1.

С. Крашенинников

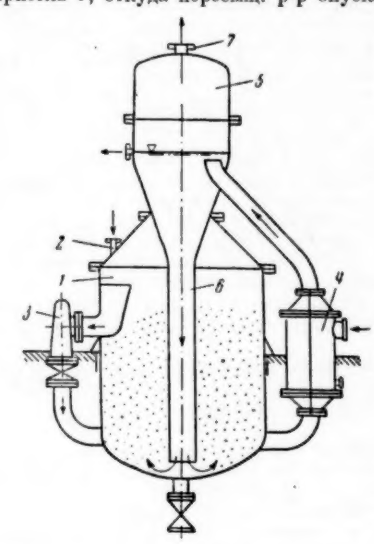
14189. Методика расчета кристаллизаторов. Гулый И. С., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, 2, 37—42

Предложен графоаналитич. метод расчета кристаллизаторов утфелей в сахарном произ-ве, который сводится к разбивке аппарата на ряд секций и определению поверхности охлаждения каждой секции по методу конечных разностей.

А. Ровинский

14190. Кристаллизатор «Кристалл». Бамфорт (The «Krystal» crystalliser. Bamforth A. W.), Chem. Prod., 1956, **19**, № 7, 284—286 (англ.)

Рассмотрены метод и аппарат для получения однородных по величине кристаллов. Процесс кристаллизации осуществляется следующим образом: маточный р-р, содержащий кристаллизуемое в-во, из верхнего осветленного слоя суспензии в сосуде *1*, совместно с небольшим кол-вом свежего р-ра кристаллизуемого в-ва, поступающего по штуцеру *2*, непрерывно подается с помощью циркуляционного насоса *3* через подогреватель *4* в испаритель *5*, откуда пересыщ. р-р опускается по



центральной трубе *6* кристаллизатора под слой суспензии в нижнюю часть сосуда 1, а затем поднимается вверх, выделяя при этом кристаллизуемое в-во с одновременным ростом кристаллов суспензии. Размер полученных кристаллов регулируется путем изменения условий получения пересыщ. р-ра и его взаимодействия с исходными кристаллами. Пары растворителя удаляются из *5* через штуцер 7. Во избежание образования осадка кристаллизуемого в-ва на теплообменных поверхностях, разность т-р между теплоносителем и р-ром кристаллизуемого в-ва должна быть по возможности минимальной.

В. Реутский

14191. Графический расчет сушилок. Барабанные сушилки. Кабабути (乾燥機の内部形追跡と圖 設 計法. 回轉乾燥機. 川淵光雄). 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 5, 223—229 (япон.; рез. англ.)

Предложен графич. метод расчета сушилки для периодов постоянной и падающей скоростей сушки. Выведено ур-ние для определения наклона кривой в координатах $t - H$ по ур-нию: $dH/dt = -[(k'_G a c_H)/(h_G a)]\{x(H_1 - H)/[t - t_1 + (1 - x)(t_1 - T) + (c/B)(t - t'_0)]\}$, где H — абс. влажность в *кг* водяного пара на *кг* сухого воздуха; t — т-ра газа в градусах; k'_G — коэфф. массопередачи для газовой фазы в *кг/м²час* (единица абс. влажности); a — поверхность контакта в единице объема в *м²/м³*; c_H — теплоемкость влажного газа в *ккал/кг град*; h_G — коэфф. теплоотдачи для газовой фазы в *ккал/м² час град*; x — эффективная поверхность, отнесенная к общей поверхности твердого материала; H_1 — абс. влажность при t_1 в *кг* водяного пара на *кг* сухого воздуха; t_1 — т-ра газа на поверхности раздела в градусах; T — т-ра твердого

тела в градусах, $c = 4h_0 / (Dk'_G a)$, h_0 — коэфф. теплоотдачи в окружающую среду при разности т-р t и t'_0 в *ккал/м² час град*; t'_0 — т-ра окружающей среды, D — внутренний диаметр сушилки в *м*, $B = h_{Ga} / (k'_G a)$. Для постоянной скорости сушки $x = 1$, для падающей скорости сушки $0 \leqslant x < 1$. С. Крашенинников

14192. Факторы j_H и j_D для воздуха, используемого при сушке. Хертьес, Рингенс (The j_H and j_D factor of air use for drying. Heertjes P. M., Ringens W. P.), Chem. Engn Sci., 1956, 5, № 5, 226—231 (англ.; рез. франц.)

На 4 жидкостях (C_6H_6, CCl_4, C_2H_5OH, H_2O) в условиях постоянного периода скорости сушки проведено эксперим. определение факторов тепло- и массопередачи j_H и j_D при испарении р-рителя из пористого керамич. тела. При постановке эксперимента было принято, что изменение т-ры поверхности и всего тела в процессе сушки учитываться не будет, так как эти изменения лежат в пределах ошибки опыта. Приводится описание эксперим. установки и методики проведения опытов. Указывается, что расчет факторов j_H и j_D производился по ур-ниям Чилтона и Кольбурна. Установлено, что для постоянного периода скорости сушки $j_H = j_D$. С. Крашенинников

14193. Сушка сублимацией. Црнчевич (Sušenje sublimacijom. Crnčević Vlastimir), Tehnika, 1956, 11, № 8, 1225—1228 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Рассмотрены принцип, техника и основные области применения процесса сушки сублимацией в пищевой и фармацевтич. пром-сти. А. Ровинский

14194. Тепловой расчет воздушных размольно-сушильных установок. Борншейн (Die Wärmerechnung für Luftstrom-Mahltrocknungsanlagen. Bornschein Gerhard), Silikattechnik, 1956, 7, № 4, 162—165 (нем.)

Даны расчетные ур-ния и ход теплового расчета размольно-сушильной установки с циркуляцией воздуха. Приводятся расчетные характеристики (расход тепла, потоки воздуха, материала и др.) для установки с шаровой мельницей диам. 2,2 *м* и длиной 4,4 *м*, производительностью 7860 *кг/час* измельченного материала, которые хорошо согласуются с эксперим. данными. В. Коган

14195. Расчет непрерывно действующего реактора. Ристич (Proračun reaktora za kontinualne procese. Ristić Momčilo), Tehnika, 1956, 11, № 8, 1205—1207 (сербо-хорв.; рез. франц.).

Для реактора, снабженного мешалкой, выведены ур-ния, характеризующие отношение между угловой скоростью и размером лопастей мешалки и высотой уровня жидкости в аппарате. Г. Фонарева

14196. Экранированный электродвигатель для химической аппаратуры. Вишневский Н. Е., Хим. пром-сть, 1956, № 2, 102—105

Описаны конструкции экранированных бессальниковых электродвигателей, предназначенных для работы в агрессивных средах. Приведены табличные характеристики материалов, пригодных для изготовления экранирующих гильз, позволяющие выбрать материал в зависимости от величины рабочего давления. Р. Торнер

14197. О процессе дробления хрупких материалов путем ударного воздействия. Накагава, Окуда, Тосака (脆い材料の衝撃壓縮による破砕過程について. 中川有三, 奥田聰, 遠坂登), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 5, 240—247 (япон.; рез. англ.)

Производилось дробление опытных образцов материалов (мел, обожженная глина) путем бросания с определенной высоты груза. Развиваемая при этом сила удара измерялась проволочным тензометрич. динамометром и пьезоэлектрич. прибором. Обусловленная ударом деформация измерялась при помощи фотоэлектрич. трубки и трубчатого осциллоскопа Брауна. Распределение размеров частиц продуктов дробления, полученных при ударе, было установлено методом ситового анализа. На основе полученных данных показано, что в процессе ударного дробления хрупких материалов следует различать три стадии: 1-я стадия — чистое ударное дробление, названное так авторами в отличие от последующих стадий сложного дробления; 2-я стадия — сложное дробление, обусловленное ударным сжатием и сдвигом; 3-я стадия—укрупнение измельченного материала, вызываемое ударом. Было отмечено, что при определении затрат энергии на дробление необходимо принимать в расчет все три указанные стадии процесса дробления. Приведена схема дробильной установки. В. Реутский

14198. Постепенное и регулируемое измельчение. Лаба (Le broyage progressif et contrôlé. Labat M.), Génie chim., 1956, 76, № 1, 1—11 (франц.; рез. исп., англ.)

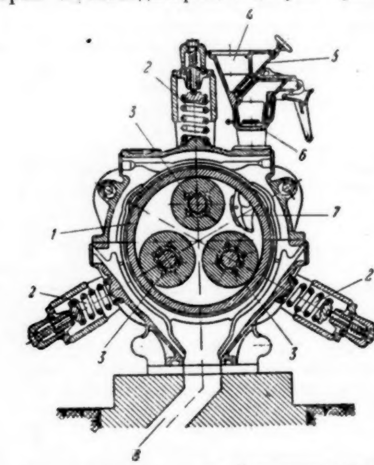
Излагается теория классич. методов измельчения твердых материалов, включая расчетные ур-ния и графики определения производительности, коэфф. измельчения, расхода энергии и гранулометрич. состава. Предложен и описан новый метод постепенного и регулируемого измельчения, состоящий в многократном пропускании измельченного материала через дробилку (при малой интенсивности одного цикла) и отсеивании мелких фракций перед каждым циклом. Приведена схема метода и перечислены его преимущества. Ю. Скорецкий

14199. Оборудование по дроблению и перемешиванию. Флемминг (Zerkleinern und Mischen gut vertreten. Flemming W.), Chem. Ind., 1956, 8, № 7, 360—362 (нем.)

Приведено описание конструкций новых типов дробилок, мельниц, спец. центрифуг, фильтров, мешалок, разнообразных смесителей, грануляторов. В. Гриншпун

14200. Улучшенная мельница Максекон Н/ММ 9. Пфейффер (Die verbesserte Maxeconmühle H/MM9. Pfeiffer H.), Silikattechnik, 1955, 6, № 4, 177—178 (нем.)

Дается описание усовершенствованной мельницы, в которой к свободновращающемуся размольному



кольцу *1* посредством пружин *2* прижаты три размольных вала *3*. Каждый из этих валов опирается на два

самоустанавливающихся роликовых подшипника, имеющих одну общую опору. Подшипники защищены от действия пыли. Верхний вал является приводным и делает 200 об/мин. Остальные два вала и кольцо вращаются с той же скоростью и в том же направлении, что и верхний вал. Размалываемый материал загружается в мельницу через отверстие *4*, снабженное шибером *5*, регулирующим загрузку, и шибером *6*, предусмотренным на случай необходимости быстрого прекращения доступа материала в мельницу. Поступив в мельницу, материал посредством распределительного приспособления *7* подается на размольный вал с двух противоположных концов. Размолотый продукт удаляется через выгрузное отверстие *8*. Размер загружаемых кусков не должен превышать 30 *мм*. Подводимая мощность 15—22 *квт* (в зависимости от твердости материала) при производительности от 3 до 9 *т/час*. Приведены схемы мельничных установок с ситовой и воздушной сепарацией. При ситовой сепарации можно получить продукт, дающий ~15% остатка на сите 1600 *отв/см*²; при воздушной сепарации 10—15% остатка на сите 4900 *отв/см*². При наличии воздушной сепарации можно размалывать продукт повышенной влажности. Н. Баскина

14201. **Опыты по измельчению некоторых материалов на каскадно-ударной взрывной мельнице. Геллер З. И.**, Тр. Грозненск. нефт. ин-та, 1956, № 19, 173—175

На основании опытов с некоторыми рудными ископаемыми, в частности, железомагнетитовыми и малофосфористыми кварцитами, установлено, что каскадно-ударная мельница может быть применена для тонкого измельчения твердых материалов. Г. Фонарева

14202. **Исправление к статье: Танака «Теоретические основы распределения частиц по размерам и механизма измельчения»** (報文：粒度分布の法則性と粉砕機構. 田中達夫), 化學工學, Kагаку когаку, 1955, **19**, № 6, 332 (япон.)

К РЖХим, 1956, 49575

14203. **Истечение сыпучих материалов из бункеров под действием силы тяжести. Танака, Каваи** (粉粒體がホッパーから流出する速度について. 田中達夫, 川 清一), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 4, 144—147 (япон.; рез. англ.)

При обработке эксперим. данных методом анализа размерностей получено ур-ние, позволяющее определить скорость истечения зернистых материалов из бункера под действием силы тяжести: $W/(\rho \sqrt{g}\, d^{2,5}) = k[\mu\, \mathrm{tg}\,(\varphi/2)]^{-0,32} (d/B)^n$, где B — диаметр выпускного отверстия бункера, *см*; d — размер частицы, *см*; g — ускорение силы тяжести, *см/сек*²; W — весовая скорость потока частиц, *г/сек*; μ — коэфф. трения частицы; φ — угол наклона стенок бункера, в градусах; ρ — насыпной вес материала, *г/см*³. Для $d/B < 0,10$ значения $k = 0,18$ и $n = -2,7$; для $0,1 < d/B < 0,23$ величина $k = 0,10$ и $n = -3,0$. Ур-ния применимы при условии, если размер частиц $d \geqslant 150\ \mu$. Вторым пределом применимости полученных ур-ний является $d/B < 0,23$, так как при $d/B \geqslant 0,23$ начинает заметно сказываться эффект сводообразования. В. Реутский

14204 К. **Технологические процессы, связанные с теплопередачей. Курино и др.** (傳熱工學. 栗野誠一等. 丸善, 308頁, 650 圓, Марудзэн, 1954, 308 стр., 650 иен) (япон.)

14205 К. **Дистилляция и ректификация. Лёфлер, Пошта, Кунст** (Destilace a rektifikace. Lõffler, Jiří, Pošta Jiří, Kunst Arnošt. Praha, SNTL, 1956, 392 [3], s., il., 29.90 Kčs.) (чеш.)

14206 Д. **Измерение плотности гидросмесей, перекачиваемых по трубам диаметром 200—300 *мм*. Литвиненко А. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. н.-и. ин-т ж.-д. стр-ва и проектирования, М., 1956

14207 Д. **Исследование конвективного теплообмена между гранулированным материалом и потоком газа. Круглов С. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. нефт. ин-т, М., 1956

14208 Д. **Математическая обработка регулируемых процессов охлаждения и нагревания. Еккель** (Mathematische Behandlung gesteuerter Abkühl- und Anwärmvorgänge (Autoref. Diss.). Jäckel Hans), Bergakademie, 1956, 8, № 8, 381 (нем.)

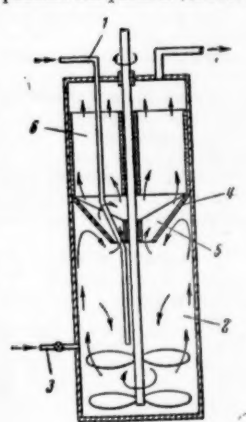
Рассмотрено распределение т-р в твердом теле как функция координат любой точки тела и времени. В. Жужиков

14209 Д. **Исследование вакуум-эжекционных холодильных установок для кондиционирования воздуха. Грундфельд И.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. инж.-строит. ин-т, М., 1956

14210 Д. **Тепло- и массообмен в полуограниченных дисперсных средах. Порхаев А. П.** Автореф. дисс. докт. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1956

14211 П. **Метод и аппарат для осаждения частиц из жидкости** (Method and apparatus for settling particles from fluids) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 731287, 8.06.55

Предложен метод осаждения из поднимающегося вверх потока суспендированных в нем частиц, применяемый, в частности, в аппарате для каталитич. полимеризации олефинов. Газообразные олефины подаются по трубопроводу *1* в контактную зону *2*, где происходит их полимеризация в присутствии катализатора (фосфорной к-ты, осажденной на кизельгуре или аналогичном материале), вводимом в аппарат в виде суспензии по трубопроводу *3*. Твердые частицы удерживаются во взвешенном состоянии при помощи пропеллерной мешалки. Непрореагировавшие олефины, полимер и взвешенный катализатор непрерывно удаляются из зоны *2* и проходят через зону осаждения, в которой находятся конич. вставка *4* с четырьмя радиальными перегородками *5* и расположенные выше вертикальные перегородки *6* (кол-во вертикальных перегородок восемь). В. Реутский



14212 П. **Способ повышения производительности фильтров с намывным слоем. Гутман, Монхейм** (Verfahren zur Steigerung der Leistung von Anschwemmfiltern. Gutmann Walter, Monheim Josef) [Farbwerke Hoechst A.-G.]. Пат. ФРГ 910533, 3.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10552 (нем.)].

В процессе нанесения намывного слоя и во время фильтрации к фильтруемой суспензии добавляют поверхностноактивные в-ва, напр. мыла, сульфокислоты спиртов жирного ряда, продукты конденсации жирных к-т с окси- или аминокарбоновыми к-тами, алкилированный диметилсульфатом октодециламин и др. В. Жужиков

14213 П. Метод фильтрации. Франкенхофф (Filtration method. Frankenhoff Charles A.). Канад. пат. 510267, 22.02.55

Описан метод фильтрации с нанесением на вертикальную фильтрующую перегородку намывного слоя вспомогательного в-ва, отличающегося значительной проницаемостью и состоящего из твердых частиц различного размера; скорость образования намывного слоя поддерживается настолько большой, что исключаетя седиментация и сегрегация суспендированных частиц вспомогательного в-ва. В результате этого образуется намывной слой с равномерным гранулометрич. составом, что обеспечивает получение в дальнейшем гомог. осадка, отличающегося одинаковой проницаемостью по всей поверхности. Л. Хазин

14214 П. Фильтр. Фурмейстер (Filter. Fuhrmeister Charles, Jr) [Dorr-Oliver Inc.]. Канад. пат. 516930, 27.09.55

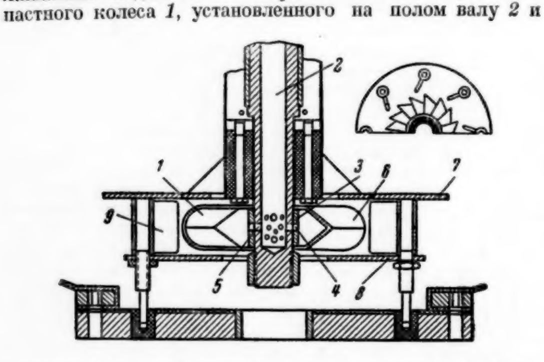
Фильтр представляет собой круглый горизонтальный вращающийся диск, состоящий из смежных фильтровальных камер. Каждая камера при помощи автоматически действующего вентиля периодически присоединяется к зоне, из которой в камеру под давлением поступает фильтрат для разрыхления образовавшегося слоя осадка. Посредством разгрузочного устройства, расположенного над фильтром и имеющего вид вращающегося колеса с ножами, осадок с фильтра снимается таким образом, что на фильтрующей перегородке остается тонкий слой твердых частиц. Присоединение к вакууму осуществляется так, что в начале и конце цикла фильтрации разность давлений равна нулю. Л. Хазин

14215 П. Способ получения эмульсий с помощью ультразвука. Заутер (Verfahren zur Herstellung von Emulsionen mittels Ultraschall. Sauter Eugen). [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 940344, 15.03.56

Способ приготовления эмульсий характеризуется тем, что жидкая смесь подвергается воздействию ультразвука и механич. обработке, напр. перемешиванию. Механич. обработка предшествует ультразвуковому воздействию или проводится одновременно с последним. Н. Баскина

14216 П. Аэрация жидкостей. Эненкель, Маурер (Aeration of liquids. Enenkel A., Maurer R.) [Weinessigfabrik A. Enekel.]. Англ. пат. 724791, 23.02.55

Предложен аппарат для насыщения воздухом сбраживаемых жидкостей. Аппарат состоит из полого лопастного колеса *1*, установленного на полом валу *2* и



имеющего на своей ступице *3* ряд отверстий *4*. Отверстия *4* совпадают с отверстиями *5* в стенке вала. Рабочие поверхности лопастей колеса *6* расположены по отношению к *4* таким образом, чтобы при вращении колеса происходило подсасывание воздуха из отверстий. Вращение *1* происходит в корпусе, состоящем из пластин *7* и *8*, а также лопаток *9*, расположенных под углом 30° к радиальным плоскостям, проходящим через ось колеса. В. Реутский

14217 П. Установка для приготовления смеси двух жидкостей в заранее заданной пропорции (Device for quantitatively forming and dispensing a mixture of two liquids in predetermined relative amounts) [Zancangeloni Petroli Soc. Per Azioni]. Англ. пат. 725847, 9.03.55

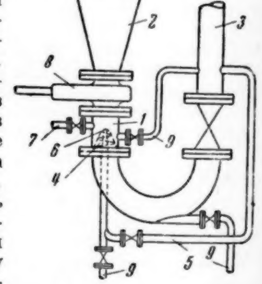
Установка состоит из 2 вертикальных смесителей (С), соединенных с 2 цилиндрич. мерными сосудами (МС), объем которых можно регулировать с помощью перемещающихся в них поршней. Движение потоков регулируется распределительными устройствами золотникового типа таким образом, что когда готовая смесь удаляется из одного С, то в соединенный с ним МС поступает одна из жидкостей в требуемом объеме. В этот момент во 2-й С сверху поступает отмеренное кол-во этой же жидкости из другого МС, а снизу под давлением— другая жидкость. Благодаря противоположному направлению потоков происходит их интенсивное перемешивание. При достижении в С определенного уровня происходит прекращение подачи жидкостей с помощью поплавкового регулятора, а затем готовая смесь выгружается из С. Таким образом, когда в одном С происходит выгрузка получаемой смеси, то в другом С происходит перемешивание. Б. Сумм

14218 П. Устройство для непрерывной подачи химикалий в поток жидкости (Device for the continuous supply of chemicals to a stream of liquid) [Uddnas Gjuteri & Verkstads Aktiebolag]. Англ. пат. 731511, 8.06.55

Описано устройство для непрерывной подачи химикалий (X), напр. моющих средств, в текущую по трубе жидкость. Порошкообразные X загружаются в закрывающийся крышкой цилиндрич. сосуд, нижняя часть которого заканчивается патрубком с наружной винтовой нарезкой и внутренним сквозным каналом малого диаметра. С помощью прокладки из резины или другого упругого материала сосуд с X ввинчивается в подставку, насаженную на трубу. Жидкость проникает в сосуд и растворяет часть X, поступающих затем за счет диффузии в жидкость. Регулирование подачи X производится поворотом сосуда, чем изменяется расстояние его выходного отверстия от клапанного гнезда в подставке. Ю. Скорецкий

14219 П. Способ перемешивания и поддержания циркуляции. Фишер (Mischungs- und Umwälzverfahren. Fischer Emil). Пат. ФРГ 933624, 29.09.55

Предлагается способ, обеспечивающий интенсивное перемешивание и предупреждающий оседание твердых частиц на дно реактора. Способ рекомендуется для случаев смешения жидкостей с жидкостями, с аморфными и кристаллич. в-вами. Интенсивное перемешивание исходных продуктов производится до входа их в реактор в подвесной камере *1*, которая прикреплена к конич. днищу реактора *2*. Обрабатываемая жидкость входит в трубу *3* и разделяется на два потока: один направляется к устройству *4* с винтообразными лопастями и приобретает здесь спиралеобразное движение; другой движется по трубе *5* и проходит сопло *6*, в результате чего плотной струей поднимается вверх, пересекая первый поток. По трубе *7* подается второе



исходное в-во и реакционная смесь турбулентным потоком через шибер *8* поступает в реактор. Регулировка скорости потоков производится раздельно с помощью вентилей. Для промывки *3* и *1* предусмотрены трубы *9*.
Н. Баскина

14220 П. Экзотермическая смесь. Горг (Exothermic composition. Gaurgues Albert). Канад. пат. 515136, 2.08.55

Для нагревания резервуаров предложена смесь (в вес. %): силицид Ca 35, окись Fe 56, хромат Sr 5, свинцовый сурик 5.
Ю. Петровский

14221 П. Нагреватель жидкости (Fluid heaters) [Foster Wheeler]. Англ. пат. 726443, 16.03.55

Трубчатый нагреватель для жидкостей, отличающийся системой подогрева воздуха, необходимого для сжигания топлива, состоит из корпуса *1*, футерованного огнеупорной кладкой, внутри которого размещена система вертикальных трубок *2*; в них снизу вверх движется нагреваемая жидкость. Внутри *1* находится конус *3*, являющийся радиационным экраном. Сжигание газообразного или жидкого топлива производится в нижней части межтрубного пространства, где размещены горелки или форсунки *4*. Газообразные продукты сгорания омывают *3*, нагревая его до высокой т-ры, при которой возникает интенсивное тепловое излучение, направленное как в сторону *2*, так и во внутреннюю полость *3*; затем продукты сгорания выводятся через систему трубок *5*. Воздух, необходимый для сжигания топлива, проходит снизу вверх по газоходу *6*, нагреваясь за счет теплового излучения поверхности *3*, затем проходит вдоль *5* и поступает во внутреннюю полость *3*, двигаясь сверху вниз и продолжая нагреваться при соприкосновении со стенками *3* и *6*. Горячий воздух подводится к *4*, где смешивается с топливом и обеспечивает его сгорание.
Ю. Петровский

14222 П. Способ равномерного нагревания слоя катализатора. Клейн (Verfahren zur gleichmäßigen Erhitzung katalytisch wirksamer Beläge. Klein Hans) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 936330, 7.12.55

Способ отличается тем, что слой катализатора (К) разделяется по высоте перегородками (П), через которые пропускается электрич. ток; равномерное нагревание К обеспечивается подбором сопротивления П, которые соединяются параллельно. В случае опасности перегревания К, могущей возникнуть из-за изменения сопротивления П, могут включаться дополнительные сопротивления.
В. Коган

14223 П. Аппарат с псевдоожиженным слоем для поддержания постоянной температуры потоков жидкости и метод регулирования температуры последних. Милмор (Fluidized bed temperature conditioner and method of controlling temperatures of fluid streams. Milmore Oswald H.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2729428, 3.01.56

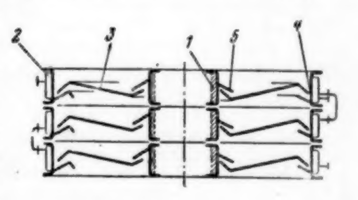
Аппарат состоит из камеры с тепловой изоляцией, разделенной вертикальными перегородками на ряд отсеков, которые частично наполнены твердыми частицами термически стойких в-в, напр. просеянным песком с размерами частиц 0,12—2,5 *мм*. Через каждый отсек проходит погруженный в слой частиц пучок труб, по которым протекает жидкость. Каждый отсек имеет топку для сжигания газообразного топлива с приспособлением для распределения продуктов сгорания в слое твердых частиц. Псевдоожижение достигается за счет движения сквозь слой твердых частиц продуктов сгорания, а также воздуха или пара (образующегося за счет испарения воды, разбрызгиваемой в нагретый псевдоожиженный слой), которые предназначаются для регулирования т-ры в аппарате. Газы и пар отводятся из верхней части камеры через циклон, из которого уловленные частицы ссыпаются в камеру под уровень псевдоожиженного материала. Благодаря интенсивному движению частиц достигается высокий коэфф. теплопередачи между потоком жидкости, движущимся в пучке труб, и псевдоожиженным слоем, составляющий 120—500 *ккал/м² час град*.
В. Коган

14224 П. Испарение летучих жидкостей (Vaporizing volatile liquids.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Австрал. пат. 200638, 9.02.56

Аппарат для испарения летучих жидкостей состоит из ряда оребренных трубок, объединенных в несколько групп, к каждой из которой жидкость подводится по отдельному каналу, образованному перегородками в крышке аппарата. Система автоматич. вентилей периодически осуществляет переключения потоков жидкости, направляя их в различные группы трубок. Оребренные трубки нагреваются снаружи.
Ю. Петровский

14225 П. Устройство для непрерывной дистилляции и ректификации. Зейдель, Фадингер (Vorrichtung zum kontinuerlichen Destillieren und Rektifizieren. Seidel Willy, Fadinger Willy). Пат. ФРГ 941366, 12.04.56

Конструкция ректификационной колонны непрерывного действия с малым объемом жидкости основана на использовании принципа выпаривания в тонком слое. Колонна состоит из кипятильника *1* и находящейся на определенном расстоянии от него охлаждающей поверхности *2*, пространство между которыми по высоте разделено перегородками *3*. На *2* под каждой перегородкой имеется карман для жидкости *4*, а на греющей поверхности—направляющие ребра *5*, в которых может быть размещена дополнительная поверхность нагревания. В качестве охлаждающего в-ва используется исходная смесь, подаваемая в виде пленки между укрепляющей и исчерпывающей частями колонны.
В. Коган



14226 П. Ситчатые тарелки для ректификационных и абсорбционных колонн. Шток (Siebboden für Distillier-, Fraktionier- und Waschkolonnen. Stock Hellmut) [Eigentum des Volkes. VEB Gaselan]. Пат. ГДР 7777, 10.08.54

Тарелки (Т) для ректификационных и абсорбционных колонн с продолговатыми колпачками имеют форму двухскатной крыши с небольшим наклоном. Стенки колпачков перфорированы и по длине снабжены на-

правляющими ребрами. Под колпачками расположены продолговатые паровые патрубки. Жидкость с вышележащей Т по переливной трубе стекает в распределительный карман, из которого при помощи спец. патрубков подается на Т в пространство между колпачками, движется вдоль их оси, а затем при помощи направляющих ребер изменяет направление движения на противоположное и через порог сливается в расположенную под распределительным карманом приемную коробку, откуда по переливной трубке стекает на нижележащую Т. На концах направляющих ребер имеется переливной порог, с помощью которого на Т поддерживается определенный уровень жидкости. Достоинством Т является их способность работать при изменяющейся производительности колонн. При малой производительности происходит барботаж через отверстия, расположенные в верхней части колпачков. При увеличении производительности в работу включаются отверстия, находящиеся ближе к периферии колпачков, имеющие большую глубину погружения. Благодаря наличию направляющих ребер в массообмене участвует вся жидкость.
В. Коган

14227 П. Аппарат для осуществления тесного контакта между газами и жидкостями. Кох (Apparat zum Herbeiführen einer innigen Berührung zwischen Gasen und Flüssigkeiten. Koch Fred C.). Пат. ФРГ 939323, 5.04.56

Аппарат состоит из нескольких секций, одна из которых показана на рис. Внутри корпуса *1* ступенчато установлены концентрич. перфорированные пластины *2* с загнутыми верхними краями. К нижнему концу пластин прикреплены желоба *3*. В центре расположен распределитель *4* для жидкости, стекающей на нижерасположенную секцию. Направление движения жидкости показано сплошными стрелками, газа — пунктирными. Газ, входя с большой скоростью в желоба, захватывает часть жидкости и увлекает ее вдоль перфорированной поверхности пластин. Поэтому контакт между газом и жидкостью осуществляется как в желобах, так и на поверхности пластин, а также в отверстиях последних. Аппарат может работать при весьма высоких скоростях жидкости и газа; при этом, чем больше скорость газа, тем выше поднимается пена по перфорированным пластинам, что способствует улучшению контакта фаз. Аппарат пригоден для дефлегмации паров (в процессах дистилляции), абсорбции газов и для проведения процессов взаимодействия газов и паров с жидкостями.
К. Сакодынский

14228 П. Абсорбция газов (Absorption of gaseous components) [Metallgesellschaft A.-G.]. Австрал. пат. 166112, 8.12.55

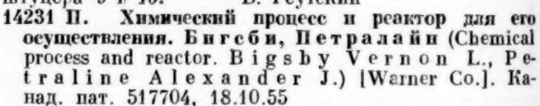
Описан метод абсорбции компонентов из газовой смеси жидкостью в полой вертикальной башне. Газовая смесь и жидкость раздельными потоками впрыскиваются в башню снизу вверх. Для обеспечения высокой степени распыления жидкость подается в башню под давлением, а газовая смесь — со скоростью 2,5—10 *м/сек*. При движении сначала вверх, а затем вниз, распыленные частицы жидкости адсорбируют из газовой смеси нужные компоненты.
С. Крашенинников

14229 П. Сушка газов. Стриплин (Drying gases. Striplin Marcus M. Jr) [Tennessee Valley Authority]. Пат. США 2734596, 14.02.56

Предложен способ сушки газов с помощью фосфорной к-ты, концентрация которой изменяется в течение процесса от 77 до 75 вес. % в пересчете на P_2O_5. Обнаружено, что в указанных пределах фосфорная кислота (ФК) может быть применена для осуществления процесса сушки в широком интервале температур от $-60°$ до $+254°C$. Данный процесс сушки происходит в насадочной колонне (К1), заполненной кольцами Рашига. Влажный газ подается снизу, а в верхнюю часть К1 поступаег 77%-ная ФК, которая стекает вниз, двигаясь противотоком к влажному газу. Осушенный газ отводится из верхней части К1. Процесс отрегулирован таким образом, чтобы на дне К1 собиралась 75%-ная ФК, которая направляется далее во 2-ю насадочную колонну (К2), где она насыщается парами P_2O_5 до конц-ии 77%. Из К2 77%-ная ФК возвращается в К1.
Б. Сумм

14230 П. Реактор для осуществления каталитических реакций (Reactor for catalytic reactions) [Chempatents, Inc.]. Англ. пат. 724452, 23.02.55

Патентуемый реактор применяется для проведения р-ций окисления олефинов. Реактор состоит из тонких трубок из высокохромистой стали *1*, закрепленных в трубных решетках *2* и заполненных катализатором. В обечайке *3* установлены штуцера *4* и *5*, служащие соответственно для входа и выхода циркулирующего между трубками теплоносителя. *3* может быть сделана из мягкой стали, термич. коэфф. расширения которой немного выше, чем термич. коэфф. расширения трубок, благодаря чему устраняется возможность деформации трубок. Между *3* и *1* может быть установлена кольцевая перегородка *6*. *2* обраэуют фланцы, служащие для подсоединения верхнего *7* и нижнего *8* сферич. днищ. Вход и выход реагирующих в-в осуществляется соответственно через штуцера *9* и *10*.
В. Реутский



14231 П. Химический процесс и реактор для его осуществления. Бигсби, Петралайн (Chemical process and reactor. Bigsby Vernon L., Petraline Alexander J.) [Warner Co.]. Канад. пат. 517704, 18.10.55

Предложен аппарат для непрерывного осуществления хим. р-ций путем перемешивания поступающих в него жидких реагентов и непрерывного удаления образующегося вязкого продукта р-ции. Аппарат состоит из наклонного цилиндрич. корпуса, устройств для подачи исходных материалов в нижнюю часть реактора и устройств для перемешивания подаваемых материалов, а также для непрерывного перемещения полученного продукта р-ции в его верхнюю часть; при этом жидкая часть полученной смеси собирается в нижней части реактора. Указанные устройства для перемешивания материалов и перемещения вязкого продукта р-ции состоят из трех симметрично расположенных червячных винтов, монтаж которых осуществляется таким образом, что поверхность червячных винтов и стенки корпуса реактора постоянно очищаются от налипающего продукта.
В. Реутский

14232 П. Реакционный и сепарационный сосуд. Шулц (Reaction and separation vessel. Schultz

R u d o l p h C.) [United States Atomic Energy Commission]. Канад. пат. 516613, 13.09.55

Описан аппарат, состоящий из корпуса, в котором помещены скребковые устройства особой конструкции, смонтированные на параллельных приводных валах. Каждый скребок (С) в поперечном сечении имеет профиль звездочки с дугообразно вогнутыми впадинами, между которыми расположены выступающие углы. На внутренней поверхности корпуса выполнены дугообразные впадины, соответствующие профилю выступающих углов скребков. Аппарат снабжен переключающим приспособлением, которое обеспечивает попеременное вращение приводных валов через равные интервалы. При этом вогнутые части неподвижного С и внутренняя поверхность корпуса обскребываются выступающими углами вращающегося С. Предложено 2 варианта: с двумя и с несколькими С. В последнем случае вокруг центрального С расположены остальные, попеременно работающие С, а кол-во вогнутых участков на поверхности каждого С равно кол-ву окружающих его скребков. Б. Сумм

14233 П. Метод проведения экзотермических химических реакций в газовой фазе. В и к д а л ь (Method of carrying out exothermic chemical reactions in the gaseous phase. W i k d a h l L.). Англ. пат. 739483, 2.11.55

Метод проведения каталитич. хим. р-ций в газовой фазе отличается тем, что с целью использования хим. энергии и превращения ее в кинетич. р-ция проводится в расширительном пространстве газовой турбины, образованном рабочими лопатками ротора и направляющими лопатками статора. Катализатор может быть суспендирован в расширительном пространстве или нанесен на ограничивающие его поверхности. К реагентам может быть добавлен инертный газ. Реагенты поступают в турбину под давлением. Описанным путем могут осуществляться окисление SO_2 до SO_3, аммиака до окислов N, метанола до формальдегида, этанола до ацетальдегида и последнего до уксусной к-ты, а также процесс Фишера — Тропша. В. Коган

14234 П. Системы с псевдоожиженным катализатором (Fluidized system) [Kellogg Co., M. W.]. Англ. пат. 717547, 27.10.54

Газообразный реагент контактирует с псевдоожиженным мелкозернистым катализатором (К) в цилиндрич. вертикальном реакторе, а отработанный К удаляется из него ниже места ввода реагента по трубе в зону десорбции. Зона десорбции расположена над реактором, и К транспортируется по трубе газом. Псевдоожиженный материал контактирует в зоне десорбции с десорбирующим газом, а затем поступает в регенератор, где выжигаются загрязнившие К отложения. Регенератор расположен ниже зоны десорбции, и К в него поступает под действием силы тяжести. Из регенератора, который охлаждается водой, К поступает в нижнюю часть реактора. В качестве примера рассмотрена переработка лигроина, когда транспортирующим газом является газ, содержащий водород. С. Забродский

14235 П. Аппарат для непрерывного проведения реакции в псевдоожиженном слое между порошкообразным материалом и газом. (Vorrichtung zur kontinuierlichen Durchführung von Reaktionen zwischen einem pulverförmigen Gut und einem Gas im Wirbelschichtverfahren) [Ammonia Casale Soc. An. und Léon Jéquier]. Пат. ФРГ 936386, 15.12.55

Рассматривается ряд конструктивных усовершенствований аппаратов тарельчатого типа для проведения р-ции в псевдоожиженном слое (ПС) твердой фазы (ТФ). Предложено снабдить переточные стаканы тарелок телескопически выдвигающимися патрубками и поворотными заслонками. Это позволяет регулировать в широких пределах высоту ПС на тарелке и предотвращать проникновение газа вверх по стакану, возникающее вследствие отсутствия в стакане порошка ТФ в момент пуска аппарата. Описана конструкция тарелки туннельного типа. В целях устранения неравномерного распределения газа по тарелке при больших диаметрах аппаратов предложено разделить ее вертикальными перегородками на несколько зон, соединенных между собой параллельно или последовательно. В 1-м случае вертикальные перегородки на тарелке являются глухими, и поступивший из соответствующей зоны вышележащей тарелки порошок ТФ, пройдя одну из зон данной тарелки, стекает в соответствующую зону нижележащей тарелки. Во 2-м случае порошок ТФ проходит последовательно через все зоны данной тарелки. Под каждой из зон предусмотрен газоподводящий конус, обращенный своей узкой частью вниз и снабженный заслонкой, позволяющей регулировать поступление газа в каждую из зон тарелки. В. Гриншпун

14236 П. Реакционная камера с псевдоожиженным слоем (Wirbelschichtreaktionskammer) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 937768, 12.01.56

Аппарат тарельчатого типа для проведения р-ций в псевдоожиженном слое (ПС) твердой фазы отличается наличием большого числа расположенных в ПС и параллельных друг другу отражательных пластин (ОП). Последние установлены параллельно плоскости тарелки и перпендикулярно направлению движения твердой фазы. Положение ОП относительно плоскости тарелок может регулироваться с помощью зубчатой рейки или цепной передачи. Введение ОП в ПС обеспечивает равномерное распределение газовой фазы на тарелке и исключает неравномерность плотности ПС в различных точках аппарата. В. Гриншпун

14237 П. Газгольдер и метод его изготовления. У и с м и л л е р, Л а р с е н (Vapor storage vessel and method of making same. W i s s m i l l e r I v a n L., L a r s e n L y l e V.) [Chicago Bridge and Iron Co.]. Пат. США 2731334, 17.01.56

Подробно описана конструкция сухого сферич. газгольдера для хранения паров легколетучих в-в. Описанные газгольдеры рассчитаны на избыточное давление до 0,01 *ати*. Газгольдеры изготавливаются емк. 140—4000 $м^3$. В. Реутский

См. также: Теория подобия 10809. Изотопы в процессах смешения 1111. Сушка строит. кирпича 12596. Опред. коэфф. диффузии 11069. Адсорбция сахаров из р-ров 11395. Адсорбция H_2S из синтез-газа 12873. Экстрактивная дистилляция смесей фенолов 13146. Реактор с движущимся катализатором для конверсии углеводородов 12931

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

14238. Какова должна быть степень автоматизации. К р о ф о р д (How far do we go with instrumentation? C r a w f o r d W. A.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 8, A36—A39 (англ.)

В современном хим. произ-ве стоимость приборов и средств автоматизации составляет от 6 до 14% от капиталовложений, включая строительную часть. Хотя в основном степень автоматизации определяется экономич. соображениями, необходимо также учитывать повышение качества продукции и безопасности труда при автоматизации. Особо стоит вопрос об автоматизации контроля загрязнений воздуха и сточных вод. Во многих случаях существуют соответствующие нормы и законы. Однако и в случаях отсутствия подобных огра-

ничений рекомендуется применять регистрацию указанных параметров для возможности доказательства непричастности к порче растительности или животного мира. Часто приходится устанавливать дополнительные приборы для целей изучения и усовершенствования процесса. Для повышения надежности приборов они или дублируются, или делаются легкосменными. Необходимо учитывать затраты на эксплуатацию приборов автоматизации. Один приборист обслуживает приборы на сумму 50—80 тыс. долларов. На каждого человека, освобождаемого при автоматизации, следует учитывать увеличение труда прибориста на 5—12%. Повышение стоимости щита за счет мнемонич. схемы окупается понижением расходов на обучение операторов. Дальнейшее развитие автоматизации предвидится в направлении автоматизации анализа и применении автоматич. анализаторов для управления процессом, возможно в виде каскадного регулирования. Предполагается также применение счетно-решающей техники для обработки диаграмм и для повышения оперативности управления произ-вом. И. Ихлов

14239. **Выбор оптимальной шкалы измерительного прибора. Долинский Е. Ф.** В сб.: Теплоэнерг. приборы и ревуляторы. М.-Л., Машгиз, 1954, 6—15

Устанавливается зависимость погрешности приборов, складывающейся из погрешности отсчета и случайной погрешности, от соотношения между параметрами прибора. Эта зависимость дает возможность решать задачи, заключающиеся в подборе оптимальной шкалы для заданного качества механизма. Изучение зависимости позволяет указать оптимальные условия, которым должны удовлетворять шкалы приборов. Постановка задачи предполагает отсутствие систематич. погрешностей. Случайные погрешности распределены по нормальному закону, однако приведенные методы расчета сохраняют силу и для других законов. Делается вывод, что при создании новых приборов одним из задаваемых параметров должно быть отношение $a/\sigma=m$ (где a—значение измеряемой величины, соответствующее миним. уверенно различимой наблюдателем доле деления шкалы, напр. $1/2$, $1/4$, $1/10$ деления; σ — средняя квадратичная погрешность, обусловленная качеством механизма прибора), являющееся одной из основных характеристик прибора, позволяющих судить о его метрологич. качествах. В зависимости от величины m приборы можно разделить следующим образом: $m>3{,}5$— шкала прибора слишком груба по сравнению с механизмом; прибор может быть переведен в более высокий класс точности путем изменения только шкалы, т. е. уменьшения погрешности отсчета; $2{,}5\leqslant m\leqslant 3{,}5$— нормальный прибор для однократных измерений; $<1<m<2{,}5$ — прибор, неудобный ни для однократных, ни для многократных измерений; $0{,}5\leqslant m<1$ — прибор, пригодный для многократных измерений; $m<0{,}5$ — прибор с излишней чувствительностью. М. Людмирский

14240. **Создание французского объединения по развитию автоматики и ассоциации по регулированию и автоматизации.** — (Création du groupement français pour le développement de l'automatisation. Fondation de l'Association française de régulation et d'automatisme.—). Mesures et contrôle industr., 1956, 21, № 228, 337—338 (франц.)

14241. **Компаратор «микрокатор». Юханссон** (Comparateurs «Mikrokator» 500. Johansson C. E.), Mesures et contrôle industr., 1955, 20, № 223, 891 (франц.)

Описан прецизионный компаратор переносного типа— прибор для линейных измерений малых величин в интервале от 0,4 до 0,02 *мм*. Точность +1% от верхнего предела измерений. Корпус прибора круглый, диам. 68 *мм*. Вариант конструкции «микрокатора» предусматривает установку электроконтактного устройства для повышения точности отсчета. Рабочее напряжение контактной системы 10 *в*, сила тока 5 *μа* К. Шелапутин

14242. **Простые, контактные и дистанционные манометры.** (Manomètres simples, à contacts et transmetteurs.—), Mesures et contrôle industr., 1956, 21, № 228, 371, 373 (франц.)

Описаны выпускаемые во Франции манометры для щитового монтажа. Циферблат прибора квадратный, с длиной стороны 60, 95, 120 и 144 *мм*. Точность показаний 1% от максимума шкалы в интервале 25—75% шкалы и 2% в крайних участках шкалы. Контактные манометры имеют следующую электрич. характеристику: максим. ток 0,2 *а*, максим. напряжение 380 *в* переменного тока и 220 *в* постоянного. В основе конструкции манометров с электрич. датчиком лежит сельсинное устройство. А. Немировский

14243. **Развитие метода измерений при помощи сужающих устройств. Войлс** (Developments in orifice meter measurement. Voils Richmond M., Jr), Instrum. and Automat., 1956, 29, № 1, 108—111 (англ.)

Краткая историч. справка о развитии метода измерения расхода жидкостей и газов с помощью дроссельных расходомеров. Данные о действующих в США нормах по измерению расхода этим методом.
К. Шелапутин

14244. **Методика расчета плоских измерительных диафрагм. Холмс** (Flow calculations for flat plate orifices. Holmes Howard H.), ISA Journal, 1956, 3, № 2, 46—51, 56 (англ.)

Теоретические основы, методика расчета и числовые примеры определения расхода газа, жидкостей и пара в закрытых трубопроводах с помощью плоских измерительных диафрагм. Приведены таблицы некоторых коэфф., учитывающих поправки при расчетах (на вязкость, на расширение среды за сужающим устройством и др.). К. Шелапутин

14245. **Применение термопар в условиях высоких температур. Милс** (La tenue au feu des cannes pyrométriques. Mills M.), Terre cuite, 1953, № 26, 17—19 (франц.)

Описано применение промышленных термопар в условиях открытого пламени при т-рах до 950°
К. Шелапутин

14246. **Улучшенный цвето-яркостный пирометр и его применение. Незер** (Über ein verbessertes Farb-Helligkeitspyrometer und seine Anwendung. Naeser Gerhard), Stahl und Eisen, 1956, 76, № 15, 968—970 (нем.)

Фирма Schmidt und Haensch разработала новый переносный прибор для измерения т-ры — цвето-яркостный пирометр. В этом приборе при помощи двух оптич. клиньев уравниваются яркость и цвет излучения от нагретого тела с яркостью и цветом эталонного осветителя, в результате чего одновременно определяются цветовая т-ра и т-ра абсолютно черного тела. Прибор предназначен для применения в сталелитейных произвах, где он позволяет определять качество расплавленного металла. Этот прибор позволяет определять истинную т-ру светящегося пламени и отдаваемую им энергию излучения, а также размер частиц сажи. Для последнего наносят тонкий слой сажи на стекло и определяют изменение обеих т-р при измерении определенного излучения через слой сажи. Для сравнения это же излучение измеряется и без слоя сажи. Размер частиц определяется по кривым. И. Ихлов

14247. **Некоторые соображения по эксплуатации пирометров. Вальтер** (Quelques suggestions concernant l'entretien des pyromètres. Walter Léo), Chaleur et ind., 1955, 36, № 365, 370—374 (франц.)

Рассматривается выбор материала термопары и ее защитного чехла в зависимости от величины измеряе-

мой т-ры. Перечислены основные типы современных оптич. радиационных пирометров и указаны области их применения. Описана методика проверки и тарировки пирометров и приведен перечень необходимых для этого оборудования и приборов. Перечислены основные возможные неисправности пирометров и указаны способы их устранения. А. Немировский

14248. **Измерение и регулирование температуры движущихся частей машин. Синьор** (Measurement and control of the temperature of moving parts. Part I. Senior D. A.), Mach. Llyod. Overseas Ed., 1956, 28, № 12, 70—71, 73—74 (англ.), 72 (исп.)

В ряде случаев требуется измерять или поддерживать постоянной т-ру движущихся частей машин или изделий (паровозных букс, валов прокатных станов, валков в произ-ве резины и пластмасс и т. п.). Простейший способ измерения т-ры движущихся частей состоит в применении «башмаков», прижимаемых к движущемуся телу и принимающих благодаря теплопроводности т-ру, близкую к т-ре этого тела. Чувствительный элемент термометра (напр. термобаллон газового термометра или термопара) заключен в теле башмака. Этот метод измерения непригоден в тех случаях, где требуется измерительный прибор с малой инерционностью, так как вследствие высокой теплоемкости башмака т-ра его изменяется очень медленно. Более новый бесконтактный метод измерения т-ры основан на улавливании с помощью спец. чувствительных элементов тепловой радиации движущихся тел (этот метод описывается во второй части работы). В работе дается общая характеристика средств измерения т-ры, основанных на эффекте теплового расширения, термоэлектрич. эффекте и др. А. Немировский

14249. **Счетчики количества тепла. Рейсхаус** (Wärmemengenzähler. Reishaus Max), Maschinenmarkt, 1956, 62, № 65, 23—24 (нем.)

Описаны 3 типа счетчиков кол-ва тепла, в которых измеряется расход воды при помощи водомера, дроссельного расходомера и т. п., а также измеряется разность т-р воды до и после потребителя. Показания обоих приборов перемножаются и интегрируются. Обычно в счетчиках тепла имеются два суммирующих счетчика для указания кол-в тепла и воды. Кроме того, указывается или регистрируется мгновенное значение разности т-р. И. Ихлов

14250. **Дозировка жидкостей. Лоуи** (Liquid proportioning. Lowy Lawrence), Chem. Engng. 1956, 63, № 5, 175—188 (англ.)

Поясняются термины «дозирование» и «регулирование расхода» жидкостей. Приводится обзор методов измерения и регулирования расхода жидкостей. Описаны расходомеры: дроссельные с постоянным и переменным перепадом давления; объемные (поршневые, ротационные, эксцентриковые и дисковые); скоростные с крыльчаткой или с турбинкой; электромагнитные и ультразвуковые. Указываются основные недостатки и преимущества каждого метода. Для дозирования жидкости применяются напорные баки с переливом, крыльчатки, вращаемые мотором, и различного рода насосы (плунжерные, поршневые, эксцентриковые и т. д.). Применение для приведения в действие плунжерного дозатора поршневого расходомера позволяет производить точное дозирование двух или нескольких жидкостей в заданном соотношении. Пропорциональное смешение нескольких жидкостей может производиться или путем раздельной стабилизации расходов отдельных компонентов, или (что чаще применяется в последнее время) стабилизацией расхода только основного компонента и регулированием расхода или дозированием остальных компонентов в зависимости от расхода главного компонента. Приведено несколько схем такого смешения. Дозирование жидкостей по весу может быть осуществлено весовым дозатором. Описан весовой дозатор, в котором непрерывно взвешивается танк с жидкостью, а расход жидкости регулируется автоматически так, чтобы вес танка изменялся по заданной программе. И. Ихлов

14251. **Дозирование при непрерывных процессах. Гофман** (Dosieren bei kontinuierlichen Verfahren. Hoffmann Hermann), Chem. Ind., 1956, 8, № 7, 330—335 (нем.)

Дозирование твердых материалов в виде зерен или пыли производится различного рода питателями (шнековые, вибрационные), а также весовыми дозаторами. Дозирование жидкостей или эмульсии проще всего производится плунжерными дозирующими насосами. Такие насосы работают с точностью до ±1% и даже до 0,1% при расходах от 1 до 100 $м^3$ в час. Газы дозируют с помощью расходомеров, однако во многих случаях лучше дозировать газы в сжиженном состоянии при помощи указанных дозирующих насосов. Приведены несколько схем технологич. процессов с применением для дозирования указанных выше насосов. И. Ихлов

14252. **Регулирующие клапаны. Бирд** (Control valves. Beard C. S.), Instrum. and Automat., 1956, 29, № 1, 72—73 (англ.)

Даются общие определения и назначения регулирующих клапанов в промышленных установках и сравнение их с ручным управлением. Приведены примеры использования клапанов в пневматич. системах регулирования с дополнительным подключением таймера, осуществляющего программирование процесса. К. Шелапутин

14253. **Линейная гидравлическая аналогия. Хасс, Сауэр** (Design analysis of linear hydraulic analog. Hass R. H., Sauer P. J.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 3, Part 1, 398—403 (англ.)

Гидравлические аналогии (ГА) ввиду своей простоты часто применяются для изучения систем автоматич. регулирования. Динамич. характеристики процессов в обычной гидравлич. системе описываются нелинейными дифференциальными ур-ниями, поскольку гидравлич. сопротивления дросселей и трубопроводов, в них входящих, зависят от расхода жидкости. Рассматривается линейная двухъемкостная ГА, в которой происходящие процессы описываются линейными дифференциальными ур-ниями. Линейность достигается применением вместо труб и дросселей спец. щелей со свободным сливом, гидравлич. сопротивление которых постоянно и не зависит от расхода жидкости. Описываемая ГА состоит из двух открытых и каскадно расположенных баков, имеющих профилированные переливные щели. Испытание заключалось в регулировании уровня в нижнем баке путем изменения подачи жидкости в верхний. Применялся электрич. регулятор с пропорциональной и изодромной характеристиками и дополнительной настройкой воздействия по производной. Рассчитаны теоретически и подтверждены экспериментально постоянные времени процесса. См. также РЖХим, 1956, 21389. А. Немировский

14254. **Автоматическое регулирование непрерывной дистилляции. Роз, Вильямс** (Automatic control in continuous distillation. Rose Arthur, Williams Theodore J.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 11, 2284—2289 (англ.)

Составлены структурная схема и дифференциальные ур-ния колонны непрерывной дистилляции с теоретич. тарелками в условиях автоматич. регулирования по качеству продукции. На электронной модели изучено поведение системы при различных настроечных данных регуляторов и при различных точках отбора импульса (пробы) для регулирования. Выявлены области оптимальных настроек регуляторов и области нестабильного и колебательного режимов. Наилучшее качество

регулирования получается при миним. расстоянии точки отбора от регулирующего клапана, т. е. при отборе с верхней тарелки. Выигрыш в чувствительности от применения отбора с промежуточных тарелок компенсируется необходимостью уменьшения коэфф. усиления системы в результате увеличения запаздывания. Рекомендуется изодромное регулирование. Применение предварения не эффективно. И. Ихлов

14255. **Регулирование температуры перегретого пара в прямоточных котлах. Вестхофф** (Heißdampftemperaturregelung bei Zwangdurchlauf-Dampferzeugern. Westhoff G.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1956, 8, № 8, 387—391 (нем.; рез. англ., франц.)

Ввиду того, что в современных прямоточных котлах материалы нагружены почти до предела, необходимо так регулировать котел, чтобы в перегревателе не могло возникнуть недопустимого повышения т-ры. Для этого необходимо применять многоимпульсное регулирование. Приведены 3 схемы регулирования прямоточных котлов. Необходимо так конструировать перегреватель, чтобы максимально облегчить его регулирование. В особенности это важно для контактных перегревателей. И. Ихлов

14256. **Централизация контроля на французских теплоэлектроцентралях. Ламираль** (Le contrôle centralise dans les centrales thermiques d' «Électricité de France». Lamiral G.), Mesures et contrôle industr., 1956, 21, № 228, 327—334 (франц.)

Послевоенное развитие французских ТЭЦ характеризуется все большим распространением централизованного контроля. Центральные щиты, помимо регистрирующих приборов и регуляторов, помещаемых обычно в средней по высоте части щита, имеют многочисленные показывающие приборы, кнопки управления, сигнализаторы и т. п. Подробно описано устройство щитов крупнейших современных французских ТЭЦ и дается полный перечень применяемых приборов. Приборы, контролирующие наиболее важные параметры, для удобства обслуживания выделены на щитах особо. Из новых приборов, применяемых на ТЭЦ, отмечаются приборы для регистрации смещений, эксцентриситета и вибраций ротора турбины. В недавно построенных ТЭЦ введен контроль содержания кислорода в воде, питающей котлы. В проектируемых электростанциях предполагается измерять содержание кислорода в дымовых газах и водорода, растворенного в воде, питающей котлы. А. Немировский

14257. **Измерения и регулирование в промышленных печах. Дебус** (Messen und Regeln an Industrieöfen. Debus Friedrich), Werkstatt und Betrieb, 1956, 89, № 4, 165—170 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзорная статья с описанием контрольно-измерительных приборов и регулирующей аппаратуры для печей: электроконтактные манометры, термопары, гальванометрич. приборы — показывающие, самопишущие и регулирующие, расходомеры типа кольцевых весов с водяным или масляным заполнением, регуляторы давления, газоанализаторы, а также вторичные электрич. приборы и комплектующие изделия (измерительные диафрагмы, регулирующие клапана и др.). Описанные приборы преимущественно общепромышленного применения. К. Шелапутин

14258. **Контрольно-измерительные приборы и регуляторы тоннельной печи. Паккетт** (Instrumentation and control of the tunnel kiln. Puckett John P., Jr), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1956, 3, № 1, 27—32, 46 (англ.)

В печах для обжига керамич. изделий автоматически регулируется т-ра в зоне обжига и соотношение топливо—воздух. Кроме того, контролируется т-ра в зонах подогрева и охлаждения, давление в печи и содержание O_2 в топочных газах. Автоматич. регулирование т-ры производится двухпозиционными или пропорциональными регуляторами по показаниям радиационного пирометра или термопары. Давление измеряется колокольным манометром. Регулирование электрич. или пневматич. Контроль состава топочных газов производится магнитным газоанализатором. И. Ихлов

14259. **Автоматизация переработки природного нефтяного газа. Клейр** (Natural gasoline plant instrumentation. Kleir E. E.), ISA Journal, 1956, 3, № 1, 2—5; № 2, 57—60 (англ.)

Приводятся технологич. схемы важнейших процессов переработки сжиженного природного нефтяного газа. Указываются точки контроля и регулирования этих процессов. Дан краткий обзор современных приборов, применяемых для этих процессов, в том числе: датчиков с силовой компенсацией для измерения расхода и т-ры, малогабаритных вторичных приборов пневматич. системы и электронных мостов. И. Ихлов

14260. **Об автоматизации процесса варки целлюлозы. Николаев А. С.**, Бум. пром-сть, 1956, № 1, 6—8

Наиболее целесообразным при варке целлюлозы является программное автоматич. регулирование. Введение упругой обратной связи в систему регулирования не оправдывается. Поскольку варочный котел представляет собой объект с большим положительным самовыравниванием, для него следует рекомендовать астатич. регулирование без обратной связи. Эксперим. проверка указанных положений была проведена автором статьи на Няньдомском целлюлозном з-де, где была испытана система регулирования с командным прибором в виде однопозиционного астатич. регулятора ЭРМ-47, с программной приставкой, воздействующей на рейку датчика. Погрешность регулирования составила $\pm 2°$, аналогично ручному управлению. Регуляторы с предварением не имеют особых преимуществ. К. Шелапутин

14261. **Четыре года без аварий. Бец** (Four years without a break. Betz Jack M.), Instrumentation, 1955, 8, № 1, 7—10 (англ.)

Опыт эксплуатации контрольно-измерительных и регулирующих приборов на станции очистки сточных вод в г. Лос-Анжелесе, США. Для измерения расхода загрязненных вод применены трубы Вентури. Измерение уровня — пьезометрич. с продувкой. К. Шелапутин

14262. П. **Уровнемер для жидкостей. Мартин** (Liquid level indicators. Martin J. R.) [Oldham and Son, Ltd]. Англ. пат. 709371, 19.05.54

Метод регулирования уровня нефти в баках. С повышением уровня воздух над зеркалом жидкости сжимается, упругость его возрастает. Увеличение давления воздуха передается по трубке под измерительный колокол, смонтированный в спец. круглом контейнере, расположенном рядом с баком-хранилищем нефти. При возрастании давления колокол перемещается и тянет цепь, перекинутую через звездочку. Последняя поворачивает шпиндель крана, открывающего спуск воды, играющей в баке роль гидравлич. буфера. К. Шелапутин

14263. П. **Прибор для измерения расхода газа. Исцука** (流量測定装置. 石塚英四郎), 帝國石魚株式會社, Тэйкоку сэкию кабусики кайся]. Япон. пат. 8992, 9.12.55

Прибор для измерения расхода газа с автоматич. поправкой на давление газа, для чего на оси дифманометра-измерителя перепада давлений, на дросселирующей диафрагме и на оси манометра-измерителя статич. давления в трубопроводе установлены логарифмич. лекала. Перемещения ощупывающих пальцев обоих лекал суммируются при помощи рычажного дифференциала и через выпрямляющее лекало передаются на интегратор. И. Ихлов

14264 П. Прибор для обнаружения окисляющихся газов. Берджер (Manufacture of gas detecting apparatus. Berger H.). Англ. пат. 716031, 20.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, 1688 (англ.)]

В термохим. газоанализаторе для обнаружения горючих (окисляющихся) газов элементы катализатора представляют собой кольца из прессованного порошка морской пенки или кокосовой скорлупы, пропитанной р-ром соли Pd или Pt (20 вес. % металла) под действием ультразвуковых колебаний таким образом, что на кольцах осаждается 3—5% Pd или Pt. В кольцах заключен электрич. элемент, который при окислении горючих газов нагревается и включает сигнал. Кольца окружены фильтром из угольных гранул, пропитанных 5—10% Ag, Mn или Cu для поглощения CO и других газов, отравляющих катализатор. Все устройство заключено в пористый керамич. корпус. Е. Покровская

14265 П. Смеситель жидкостей. Дагган (Liquid proportioner. Duggan James J.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канад. пат. 520123, 27.12.55

Устройство для смешения жидкостей, в котором расход обеих жидкостей измеряется заслонками с эксцентрично проходящей через них осью. Оси обеих заслонок могут быть совмещены и угол их поворота может быть сделан одинаковым при заданном соотношении расходов. И. Ихлов

См. также: Контроль состава воды 12809. Регенерация катализатора 13082. Измерение конц-ии пыли 14280. Измерение т-ры печи 12266, 12268. Регулирование печи для отжига стекла 12527. Автоматизация процесса запаривания изделий в автоклаве 12650. Управление водопроводными сооруж. 12808. Автоматизация водоподготовки на электростанциях 12810. Автоматизация хим. водоочистки 12811

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *И. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

14266. Вопросы охраны труда при проектировании цементных заводов. Димитреску (Problema de protecţie a muncii în proiectarea tehnologică a fabricilor de ciment. Dimitrescu C.), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1956, 7, № 5, 310—313 (рум.)

Рассматриваются мероприятия по технике безопасности. Я. Матлис

14267. Опыты по снижению растворимости свинца, содержащегося в керамических глазурях и фриттах. Ленк (Versuche zur Senkung der Bleilöslichkeit in keramischen Glasuren bzw. Fritten. Lenk Siegfried), Keram. Z., 1956, 8, № 2, 57—59 (нем.)

Свинецсодержащие силикаты не стойки по отношению к к-там и в том числе к к-там, содержащимся в организме человека. Для уменьшения вредного действия свинцово-силикатных глазурей (I) изготовляются так называемые облицовочные фритты, получаемые путем обработки I в-вом органич. происхождения, устойчивым в слабых к-тах. Предлагается вводить 3-компонентные добавки (II), способствующие образованию более прочных I. В качестве добавок рекомендуются окислы щел. и щел.-зем. металлов, металлов IV группы и др. Устойчивость I устанавливается по отношению к 0,25%-ному р-ру HCl. Была определена растворимость I, в состав которых вводились II (Na_2O, TiO_2 и SiO_2). Установлено, что введение II в кол-ве 10—20% снижает растворимость I в HCl. С увеличением содержания свинца в глазурях эффект действия добавки уменьшается. Н. Година

14268. Опыт обследования предприятий, на которых работают со свинцом. Хок, Барт, Спурный, Чермакова (Naše zkušenosti z průzkumu závodu pracujících s olovem. Hock J., Bárt, Spurný, Čermáková), Pracovní lékař., 1956, 8, № 2, 106—110 (чеш.; рез. русс., англ.)

Отбирались пробы воздуха на содержание Pb через ватные респираторы, которыми пользуются рабочие. Определено, что предельно допустимая конц-ия Pb в воздухе рабочих помещений (0,05 γ/л) превышалась, как правило, во всех цехах. В типографиях конц-ии Pb в среднем были равны 0,47—2,10, в литейных цехах 0,24—1,09, в аккумуляторных цехах 0,8—10,48, при произ-ве сурика 1,84—15,71 γ/л. В двух последних отмечены случаи отравления Pb. Наибольшее число отравлений обнаружено в пыльных цехах. Наименьшие конц-ии Pb, при которых наблюдались отравления, 1,53 γ/л и 2,60 γ/л. Рекомендуется при гигиенич. оценке рабочего места учитывать вид обрабатываемого материала, его состояние, дисперсность аэрозолей. Необходимо ношение ватного респиратора, периодич. замена рабочих на местах с высокими конц-ями Pb. Приводятся схема гигиенич. оценки рабочих мест, проект мероприятий по технике безопасности. Т. Бржевская

14269. Санитарно-гигиенические условия труда в производстве полихлорвиниловой смолы и меры их оздоровления. Филатова В. С. Гронсберг Е. Ш., Гигиена и санитария, 1957, № 1, 38—42 (рез. англ.)

Санитарно-гигиенические условия труда в произ-ве полихлорвиниловой смолы характеризуются наличием в воздухе рабочих помещений паров хлористого винила (I) чаще всего в конц-иях 0,05—0,8 *мг/л*, а также высокой т-рой воздушной среды (26—42° в зимне-весенний период и 33—58° летом при наружной т-ре соответственно — 6 — (—14) и 21,5—27,5°). У лиц, занятых в произ-ве, выявлены, случаи токсич. ангионервоза, в том числе у работниц отделения сушки полихлорвиниловой смолы, где конц-ии I более низки (0,01—0,04 *мг/л*). Считают, что временно утвержденная предельно допустимая конц-ия I (1 *мг/л*) является завышенной. Предложен ряд мероприятий, которые значительно оздоровили условия труда. Замена камерных сушильных печей старой конструкции сушильными агрегатами системы инженера Строганова почти полностью ликвидировала выделение паров I в воздух рабочих помещений и способствовала улучшению метеорологич. условий. Разработана методика определения I в воздухе рабочих помещений, основанная на бромировании р-ра I в $CHCl_3$ р-ром Br в смеси $CHCl_3$ и лед CH_3COOH при освещении. Н. Шумская

14270. Профессиональное хроническое отравление ртутью. Батолская (Професионально хронично отравяне с живак. Батолска Ант.), Съврем. мед., 1956, 7, № 4, 51—61 (болг.)

При медицинском обследовании 66 человек, имевших контакт с Hg на протяжении ~20 лет, установлены жалобы на головные боли, бессонницу, апатию, кровотечения из носа, металлич. вкус во рту, боли в области желудка. У 17 человек определены тахикардия, систолич. шум, глухость тонов сердца; у 17 — красный дермографизм, тремор пальцев, повышение кожных и сухожильных рефлексов; у 26 — гингивит, стоматит,

глоссит; изменений кровяного давления не наблюдалось. У 29 человек с многолетним рабочим стажем, у которых были отмечены симптомы отравления Hg, среднее содержание гемоглобина в крови составляло 72,31%, среднее кол-во эритроцитов — 3,76 *млн/µл*. У многих рабочих в моче обнаружена Hg. Для лечения хронич. отравления Hg предлагается тиосульфат Na, витамины В и С, серусодержащие минер. воды, кальциевые препараты, УФ-облучение. Подчеркивается роль вентиляции и тщательного контроля воздушной среды, низкой т-ры в рабочих помещениях (12—16°), санитарно-просветительной работы. Необходим медико-профессиональный отбор рабочих и периодич. медицинские осмотры не реже 1 раза в год. Т. Бржевская

14271. **Исследования хронических отравлений окисью углерода на газовых заводах города Цюриха. Борбели** (Untersuchungen im Gaswerk der Stadt Zürich in Schlieren über die chronische Kohlenoxydvergiftung. Borbély Franz), Gas, Wasser, Wärme, 1956, **10**, № 1, 7—23 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 45826.

14272. **Трихлорэтилен в выдыхаемом воздухе. Бардодей, Кривуцова** (Trichlorethylen ve vydechovaném vzduchu. Bardodĕj Zdenĕk, Krivucová Marie), Pracovní lékař., 1956, **8**, № 3, 186—188 (чеш.; рез. русс., англ.)

При изучении спектров поглощения соединения CHCl=CCl$_2$ (I) с чистым пиридином и с пиридином, предварительно обработанным CO_2, установлено, что CO_2 мешает определению I, основанному на р-ции Фудживара. Эта р-ция не применима для определения I в выдыхаемом воздухе, а также в атмосфере производственных помещений при условии отбора проб воздуха, превышающих 1 *л*. Т. Бржевская

14273. **Гематологические сдвиги при промышленных интоксикациях. Веллинг Е. И.,** Материалы по вопр. гигиены труда и клиники проф. болезней. Сб. 5. Горький, 1956, 174—180

Указано, что в начальных стадиях острой интоксикации цианидами, $Pb(C_2H_5)_4$, Hg в периферич. крови наблюдались эритроцитоз, увеличение содержания гемоглобина, умеренный ретикулоцитоз, появление единичных нормобластов, значительные качеств. изменения. При остром отравлении Pb отмечена гипохромная анемия, базофильная зернистость эритроцитов, выраженный ретикулоцитоз, увеличение кол-ва незрелых клеток эритробластич. ряда в костном мозге, изменения физ.-хим. свойств крови. Острое отравление тринитротолуолом вызвало образование метгемоглобина, гемолитич. анемию, пойкилоцитоз, анизоцитоз, ретикулоцитоз до 70—80‰, появление телец Гейнице, лейкопению, относительный лимфоцитоз, моноцитоз, пикноз ядра, гиперсегментацию и вакуолизацию протоплазмы белых кровяных клеток, повышенное содержание в крови непрямого билирубина. При хронич. отравлении бензолом наблюдались анемия, нарушение лейкопоэза, тромбопоэза, аплазия костного мозга; тринитротолуолом — гипорегенераторная анемия, замещение костного мозга жировой тканью, уменьшение общей массы крови, изменение осмотич. стойкости эритроцитов, нарушение холестеринового обмена. Полученные материалы важны для диагноза промышленных отравлений. К. Лобанова

14274. **Пневмокониоз, вызванный вдыханием пыли талька в резиновой промышленности. Носаль, Ульрих, Велварт** (Pneumokonióza z talku v gumárenstve. Nosàl M., Ulrich L., Velvart J.), Pracovní lékař., 1956, **8**, № 3, 175—177 (словац.; рез. русс., англ.)

Описано заболевание пневмокониозом (развитый односторонний массивный фиброз) у рабочего резиновой пром-сти, занимавшегося приготовлением резиновых смесей (стаж 20 лет). В воздухе рабочей зоны определено высокое содержание пыли, состоящей из талька, магнезии, каолина (5—10%), мела, сажи, SiO_2 (следы) и др. (640—23 000 частиц в 1 *см*^{3}). Считают, что причиной пневмокониоза явилась пыль талька. Т. Бржевская

14275. **Нейтрализация запахов в потоке воздуха.—** (Kill odours in the air stream.—), Clean. and Mainten., 1956, **4**, № 6, 37—39 (англ.)

Описаны модели аппаратов для дезодорации вентиляционного воздуха производственных помещений, содержащего меркаптаны, амины, диамины и другие неприятно пахнущие в-ва. Типовая установка состоит из компрессора, одной или нескольких форсунок для тонкого распыления нейтрализующей запах жидкости и напорного сосуда для жидкости. При добавлении к потоку неприятно пахнущего воздуха тонкого аэрозоля специально подобранной сильно пахнущей жидкости возникает комбинированный запах, который может быть вполне приемлемым и даже приятным. Ю. Скорецкий

14276. **Влияние влажности воздуха на интенсивность запаха. Кюнер** (Humidity effects on the odor problem. Kuehner Richard L.), Heat., Piping and Air Condit., 1955, **27**, № 9, 155—158 (англ.)

Установлено, что интенсивность запаха (З) зависит от влажности воздуха, а также от разности между влажностью воздуха снаружи и внутри помещений. Испытуемый воздух разбавлялся измеренным объемом очищ. воздуха до едва обнаруживаемого оператором З, относительная конц-ия которого принималась за порог восприятия. Для устранения ошибок измерения проводились 2 или более операторами, чувствительность обоняния которых проверялась по порогу восприятия З сгоревшего табака (0,001 *г* на 28,3 *л* воздуха). Интенсивность З насыщ. ксилолом воздуха принималась за 380 порогов. При исследовании З регистрировалась т-ра воздуха по влажному и сухому термометрам внутри и вне помещения. Приведены таблицы и кривые, характеризующие зависимость чувствительности обоняния при обнаружении различных З от влажности воздуха. Б. Товбин

14277. **Критерий безопасности в атомной промышленности. Фармер** (Safety criteria in atomic energy. Farmer F. R.), Brit. J. Industr. Med., 1955, **12**, № 2, 163—168 (англ.)

Критерием безопасности труда считают частоту несчастных случаев со смертельным исходом. В среднем по пром-сти она равна 8—12 в год на 100 000 работающих, на шахтах и рудниках 80, а в атомной пром-сти при существующей защитной технике эта величина может быть снижена до 1 случая. Н. Волкова

14278. **Фотодозиметрия. Ослабление плотности скрытого изображения. Мак-Лафлин, Эрлик** (Film badge dosimetry: how much fading occurs? McLaughlin William L., Ehrlich Margarete), Nucleonics, 1954, **12**, № 10, 34—36 (англ.)

Фотодозиметрия является одним из методов индивидуального контроля при работе с радиоактивными в-вами. Ослабление плотности (ОП) скрытого изображения, вызванного действием рентгеновских или γ-лучей, в зависимости от времени хранения различно для разных эмульсий. ОП выражается полуэмпирич. ф-лой $[D_0 - D(t)] / D_0 = 1 - \exp[-ct^n]$, где $D(t)$ — плотность в момент времени t, D_0 — плотность при $t = 0$, c и n — константы (n зависит от вида эмульсии, а c — от начальной плотности). Для четырех образцов n заключено в пределах 0,01—0,18, для двух образцов n — отрицательная величина, c — увеличивается с уменьшением D_0, за исключением D_0, лежащих в нижней части ха-

рактеристич. кривой. При фотодозиметрии необходимо вводить поправки на ОП. В. Левин

14279. **Вопросы пылеулавливания. Эйхлер** (Fragen der Staubabscheidung. Eichler E.), Technik, 1956, **11**, № 8, 585—590 (нем.)

Приводится график для выбора пылеулавливающих устройств (свыше 10 наименований) в зависимости от требующейся степени очистки и размера частиц пылей, туманов и дымов различного происхождения (свыше 25 наименований). Я. Дозорец

14280. **Измерение концентрации пыли. Юда** (Pomiar stężenia pyłu. Juda Jan), Pomiary, automat., kontrola, 1955, **1**, № 2, 37—44 (польск.)

Приведены методы определения и классификация пылей в воздухе и в промышленных газах. Рассмотрен способ отбора проб запыленных газов из воздуховодов с помощью особых зондов, обеспечивающих те же скорости воздуха и фракционный состав пыли, что и в воздуховоде. Размеры зондов зависят от скорости воздушного потока (для интервала скоростей 3—15 *м/сек* требуются, напр., насадки четырех размеров). Приводятся схемы заборных устройств. Описаны пылемеры для определения кол-ва пылинок и общего содержания пыли: а) теплопылемеры, позволяющие определять частицы $\leqslant 20\ \mu$; б) оптич. приборы, определяющие конц-ию пыли по степени рассеяния света — тиндаллометр, тиндаллоскоп; в) прибор Вильнера, действующий по принципу ультрамикроскопа и позволяющий обнаруживать места с наибольшей запыленностью при размере пылинок до 0,5 μ. К устройствам для весового определения содержания пыли относятся циклоны, различные фильтры и электрич. микровесы Гаста, применимые при конц-иях пыли от 0 до 1000 *мг/м³*. С. Яворовская

14281. **Каскадный кониметр с движущимися стеклами. Мей** (A cascade impactor with moving slides. May K. R.), Arch. Industr. Health, 1956, **13**, № 5, 481—488 (англ.)

Описывается усовершенствование ранее предложенной автором конструкции (May K. R., J. Scient. Instrum., 1945, 22, 187) прибора для отбора образцов аэрозоля из атмосферного воздуха в полевых условиях, представляющее собой многокаскадное устройство из 4 кониметров (К), установленных последовательно по ходу воздуха под углом 90° друг к другу. Каждый К снабжен тележкой, передвигающейся перпендикулярно струе вдуваемого воздуха. Приведены схема К, эскиз тележки, фото прибора и его узлов. Описана методика отбора проб. Для частиц аэрозоля $<20\ \mu$ прибор дает эффективность улавливания в 94—100% при скоростях ветра $<$22,4 *км/час* и объеме пробы 17,5 *л/мин*. Библ. 15 назв. Ю. Скорецкий

14282. **Новая техника в борьбе за чистый воздух. Томпсон, Блум** (Some new engineering tools and techniques for cleaner air. Thompson O. C., Blum G. W.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 8, 332—336 (англ.)

Для выявления новых методов и аппаратуры в области борьбы с загрязнением воздуха Американским институтом инженеров-химиков проведен опрос 372 организаций. Приведены краткие характеристики 57 наиболее интересных новинок, сгруппированных в три раздела: а) обнаружение загрязнений, б) измерение загрязнений, в) снижение их конц-ии. Библ. 48 назв. Ю. Скорецкий

14283. **Сигнальное устройство для обнаружения кислотных паров в воздухе. Шлоссер, Ковач** (Signalizačné zariadenie na indikovanie kyselinovych pár v ovzduší laboratória. Schlosser A. Kováts K.), Chem. prûmysl, 1956, **6**, № 4, 165—166 (словац.)

Прибор представляет собою трехгорлую колбу с дистилл. водой, в которую погружены сурьмяный и каломелевый электроды. При просасывании через воду используемого воздуха изменение pH воды вследствие наличия кислотных паров меняет величину потенциала на электродах, что приводит в действие сигнальное устройство. Е. Стефановский

14284. **Предосторожности при пользовании фартуками из дерматина. Вейделкова** (Pozor na zástery z nitrokoženek. Vejdělková V.), Bozpečn. a hyg. práce, 1956, **6**, № 7, 203—204 (чеш.)

Описан случай воспламенения фартука из дерматина (ткань с нитроцеллюлозной пропиткой) при работе у печи. Т. Бржевская

14285. **Исследование характера горения горючих жидкостей в хранилищах. Крюгер, Радуш** (Untersuchungen zur Ermittlung des Brandverlaufes bei Lagertanks brennbarer Flüssigkeiten. Krüger A., Radusch R.), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 7, 482—486 (нем.)

В 4 моделях резервуаров диам. 12—30 *см* и высотою 16—40 *см* изучалось влияние атмосферных условий на процесс сгорания этилового спирта (I) и моторного бензина (II). Показано, что относительная влажность воздуха и т-ра его в пределах 38—55% и 5—20° соответственно, влияния на процесс сгорания не оказывают. Максим. скорость горения и максим. кол-во выделяющегося тепла у II выше, чем у I, при этом с увеличением размеров резервуара обе величины возрастают быстрее при горении II. Максим. т-ра горения II на 5—10% выше, чем I. Т-ра на поверхности горючего после воспламенения быстро достигает его т-ры кипения, причем в слоях, расположенных ниже поверхности, т-ра резко падает. Последнее свидетельствует о том, что тепловые лучи абсорбируются относительно тонким слоем жидкости и в основном тепло расходуется на ее испарение. II нагревается медленнее, чем I. Б. Энглин

14286 П. **Защитный контейнер для работы с радиоактивными веществами** (Safety container for operation with radio active substances) [Gamma Rays, Ltd, Gilks E. N.]. Англ. пат. 711559, 7.07.54

Запатентована конструкция защитного контейнера для радиоактивного материала (М), который укреплен на конце стержня и помещен в сквозное отверстие в защитном блоке, изготовленном из поглощающего излучение материала. С одного конца отверстие имеет расширение, закрываемое откидной крышкой. На противоположный конец стержня навинчивается конец гибкого троса или присоединяется градуированный шток, с помощью которого М может быть выдвинут из блока в ту или другую сторону. В. Левин

14287 П. **Пенообразующие составы** (Foam forming composition) [National Foam System Inc.]. Австрал. пат. 167019, 1.03.56

Пенообразующие жидкие составы для использования в пенных огнетушителях состоят из гидролизованного протеина (I) и мыла (II), образованного из солей металлов и жирных к-т, содержащих 8—18 атомов углерода. I содержат алкиларилсульфонаты для перевода II в р-р. И. Лекае

14288 П. **Состав, образующий огнегасительную пену. Перри, Словитер** (Composition de formation de mousse extinctrice. Perri Joseph M., Sloviter Benjamin) [National Foam System Inc.]. Франц. пат. 1092611, 25.05.55 [Chimie et Industrie, 1956, 75, № 5, 953 (франц.)]

Состав содержит главным образом водн. р-р продуктов гидролиза белков в сочетании с нерастворимым металлич. мылом, предварительно переведенным в растворимое состояние. Ю. Михайленко

См. также: Отравления: силикоз 4098Бх; триметил- и триэтилфосфаты 4505Бх, CS_2 4507Бх, As 4508 Бх,

HCNO 4509Бх, Pb 4511Бх, 3988Бх. Рак легких 4312 Бх. Ткани, стойкие к ОВ 13451. Пожары, взрывы: газовоздушные смеси 12829; самовоспламенение топлив 12962, опилок 13628; топливо-воздушных смесей 12963; смазочных масел 12986; хранение нефтепродуктов 13009; обнаружение горючих газов 14264. Огнестойкие ткани 13227, 13228, краски 13584.

НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ

Полярография в медицине, биохимии и фармации. **Бржезина, Зуман.** Перев. с чешск. (Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie. Březina M., Zuman P. Übers, aus der tschech. Sprache. Leipzig, Akad. Verlagsges. Geest und Portig K.-G., 1956, 800 S., ill.) (нем.)

Переработанный и дополненный перевод с чешского издания 1952 г. При переработке книги использована литература до 1954 г. включительно.

В книге подробно описаны методы полярографического определения органических соединений, а также определения неорганических веществ в биологических материалах. Специальные главы посвящены использованию в аналитических целях каталитических волн белков в растворах солей кобальта и полярографических максимумов.

В конце книги приведены таблицы потенциалов полуволн важнейших неорганических и органических соединений. Книга снабжена алфавитными указателями: авторским, материалов (объектов), предметным.

Книга рассчитана на врачей, научных работников медицинских учреждений, биохимических и фармацевтических лабораторий; может быть использована также лаборантами-химиками.

В. Лосев

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

С

Т

У

Ф

Х

Ц

Ч

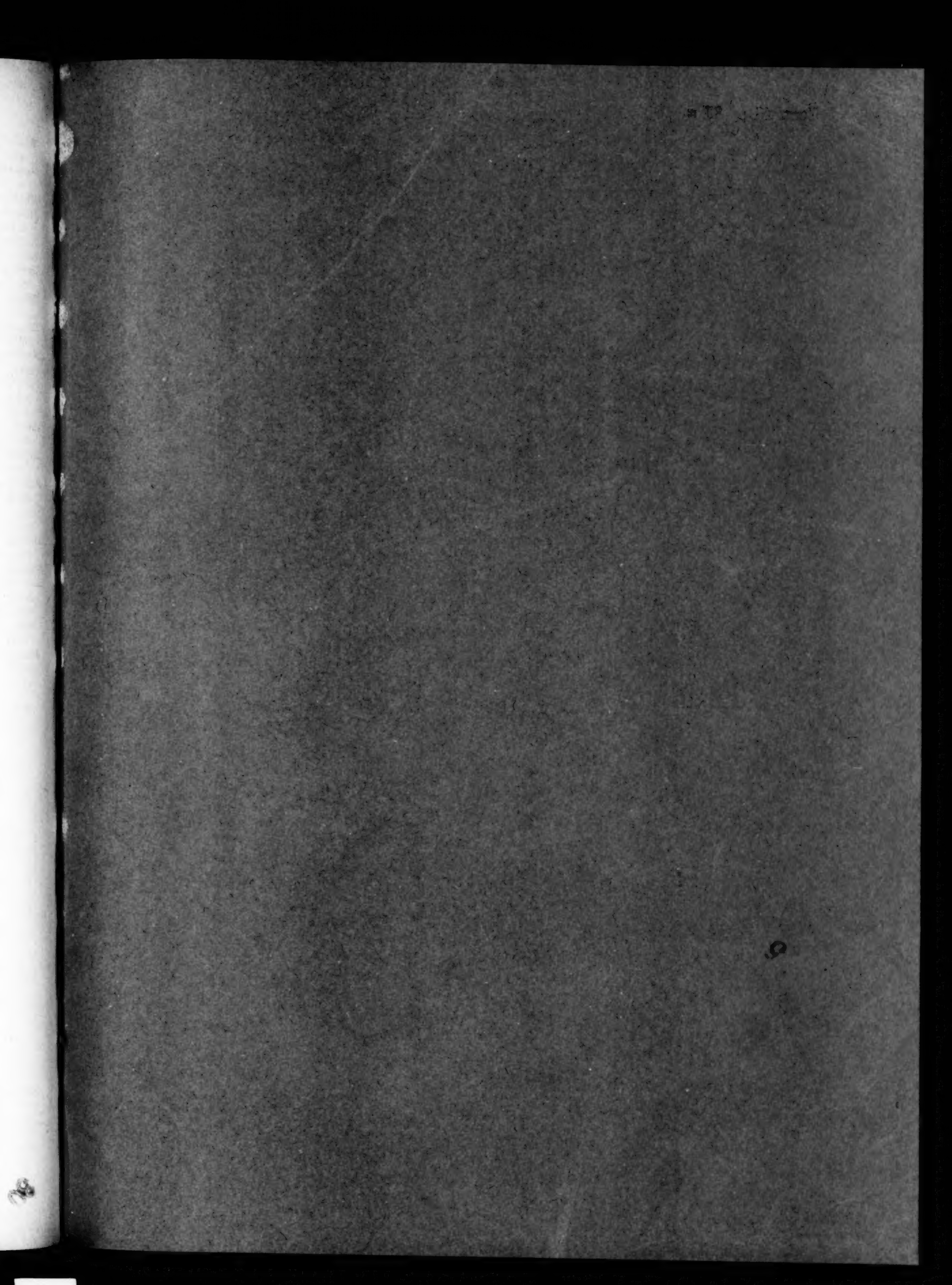
Ш

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор *Т. П. Поленова*

Подписано к печати 27. V. 57 г. Тираж 4525 Формат бумаги $84 \times 108^1/_{16}$ Зак. 1244
Печ. л. 54,94 Бум. л. $16^3/_4$ Уч.-изд. л. 100,1

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10



Цена 28 р. 80 к.

Printed in the USSR